ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

2

ORGANIC ELECTROCHEMISTRY

An Introduction and a Guide

Second Edition, Revised and Expanded

Edited by

MANUEL M. BAIZER
University of California
Los Angeles, California
and
University of California
Santa Barbara, California

HENNING LUND
Aarhus University
Aarhus, Denmark

MARCEL DEKKER, INC. NEW YORK and BASEL

ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Перевод с английского

канд. хим. наук **Г. П. Гириной,**
канд. хим. наук **В. А. Кокорекиной,**
канд. хим. наук **А. С. Меидковича**

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

докт. хим. наук В. А. Петросяна
и докт. хим. наук Л. Г. Феоктистова

КНИГА ВТОРАЯ

Москва ·Химия· 1988

Рекомендовано: академиком Н. К. Кочетковым
и секций редсовета издательство

УДК 541.13 : 547

Органическая электрохимия: В двух книгах: Кн. 2/Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда.— Пер. с англ./Под ред. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова.— М.; Химия, 1988. 470—1024 с.
ISBN 5-7245-0608-4 (Кн. 2). ISBN 5-72-0132-5

Фундаментальный труд, посвященный электрохимическим процессам с участием органических соединений. Освещены основные аспекты в быстро развивающейся области науки — теоретические и методические основы электросинтеза, электрохимическое поведение соединений основных классов, основные типы их превращений с разрывом и образованием новых связей, лабораторные реакции и промышленные процессы, свойства и способы очистки используемых электролитов и растворителей.

Для химиков-органиков и электрохимиков, инженеров-технологов, преподавателей вузов и аспирантов.

Табл. 59. Ил. 116. Библиогр. 4797 назв.

О $\frac{18030000000\text{-}005}{050(01)\text{-}88}$ 5-88

ISBN 5-7245-0608-4 (СССР) (Кн. 2)
ISBN 5-7245-0132-5 (СССР)
ISBN 0-8247-6855-8 (США)

© 1983 Marcel Dekker, Inc.

© Перевод на русский язык.
Издательство «Химия», 1988

ГЛАВА 16. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

О. Хаммерих

С момента выхода первого издания книги накоплен значительный материал по электрохимическому окислению кислородсодержащих соединений. Подробно изучены механизмы этих процессов, возможность использования таких процессов в синтезе. Однако настоящий обзор не является исчерпывающим; в основном он посвящен описанию механизмов окисления. Главное внимание уделено соединениям, атом кислорода которых непосредственно участвует в процессе окисления. Реакции сочетания, разрыва связей и замещения включены в обзор только в тех случаях, когда при обсуждении в этом возникает необходимость; более детально эти реакции рассмотрены в гл. 21—23.

16.1. Фенолы и их производные

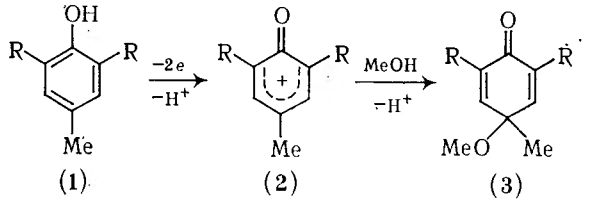
Анодное окисление фенолов — это благодатная область для электрохимических исследований. Неудачи, обычно сопровождавшие прежние попытки исследований в этой области, были обусловлены либо взаимодействием первичных продуктов окисления с растворителем, либо дальнейшим их окислением при потенциале электролиза, что иногда приводило к образованию хинонов, но чаще к смолообразным продуктам. Однако при правильно выбранных условиях эксперимента анодное окисление производных фенола обеспечивает эффективный путь синтеза многих важных веществ. Это обстоятельство, а также значительная роль фенолов и полиолов в биологических системах сти-

мулируют дальнейшее развитие работ по изучению детального механизма окисления фенолов, что в результате приводит к лучшему пониманию химии этого важного класса соединений.

16.1.1. Одноатомные фенолы

(1) Механизмы

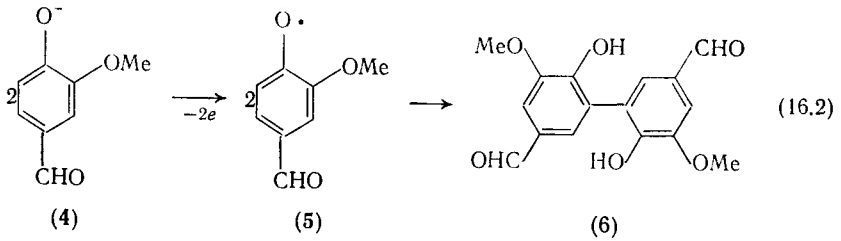
Одно из первых выполненных на современном уровне исследований механизма анодного окисления фенолов было осуществлено в 1964 г. [1]. Обнаружено, что в полярографических условиях число электронов, участвующих в реакции, зависит от протонодонорных свойств растворителя. В апротонной или кислой среде наблюдали двухэлектронную волну, тогда как в щелочной среде происходил отрыв от молекулы лишь одного электрона. При исчерпывающем электролизе раствора 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (**1**) в ацетонитриле в присутствии метанола получено соединение (**3**) * с выходом 65 %; процесс, вероятно, идет через промежуточное образование иона феноксония * (**2**) (уравнение (16.1).



(16.1)

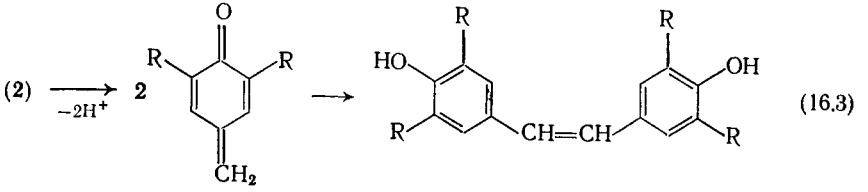
R= Bu-*трет*

Для иллюстрации поведения фенола в условиях, в которых он выступает как сопряженное основание, рассмотрим окисление иона ванилина (**4**) (уравнение 16.2). Препаративный электролиз приводит в качестве основного продукта к димеру (**6**) (выход 65 %), образующемуся вероятнее всего путем сочетания нейтральных свободных радикалов (**5**).



(16.2)

Другой возможный путь превращения иона (**2**) (уравнение 16.3) включает депротонирование, приводящее к хинометиду (**7**), димеризацию хинометида и последующее окисление димера (**8**). Расход электричества на протекание этих реакций составил 3—4 *F*/моль. Однако попытки воспроизвести этот результат не увенчались успехом [2]. Методами кулонометрии и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) показано, что при исходной концентрации фенола в диапазоне 0,5—10,0 ммоль/л процесс протекает как двухэлектронный, и образующийся продукт во всех случаях можно отнести за счет реакции (**2**) с присутствующими в растворе нуклеофилами. Вследствие этого первичным промежуточным продуктом не обязательно является хинометид (**7**). Однако замечено, что при выдерживании раствора, содержащего феноксониевые ионы, могут образоваться димерные продукты.



(16.3)

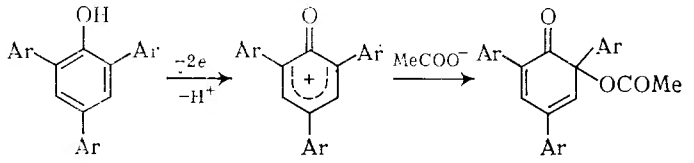
R = Bu-*трет*

Дальнейшие исследования по выяснению детального механизма этого процесса проводили в основном с использованием 2,4,6-тризамещенных фенолов. При окислении в смеси уксусной

* Систематическое название (**3**) — 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-4-метоксициклогексадиен-2,5-он. В дальнейшем соединения подобной структуры мы будем называть диенонами.

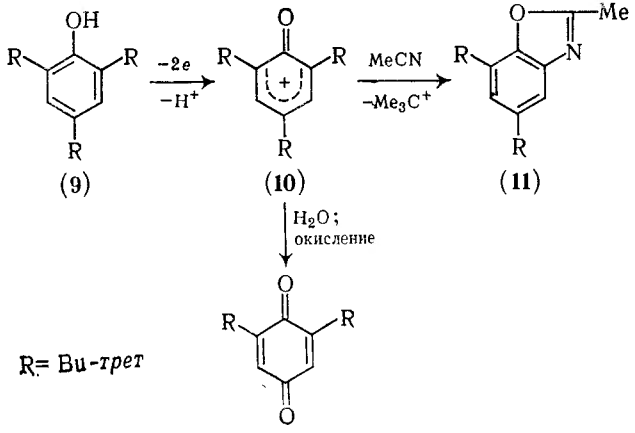
* На схеме 16.1 и ряде последующих схем ион феноксония изображен как совокупность резонансных форм (**2**), наиболее соответствующих его реакционной способности в условиях эксперимента. — *Прим. ред.*

кислоты и воды 2,4,6-триарилфенолы дают ацетоксизамещенные диеноны [3] (уравнение 16.4); при этом образуются как *орто*-, так и *пара*-изомеры, и в ряде случаев их суммарный выход был близок к 100 %.



(16.4)

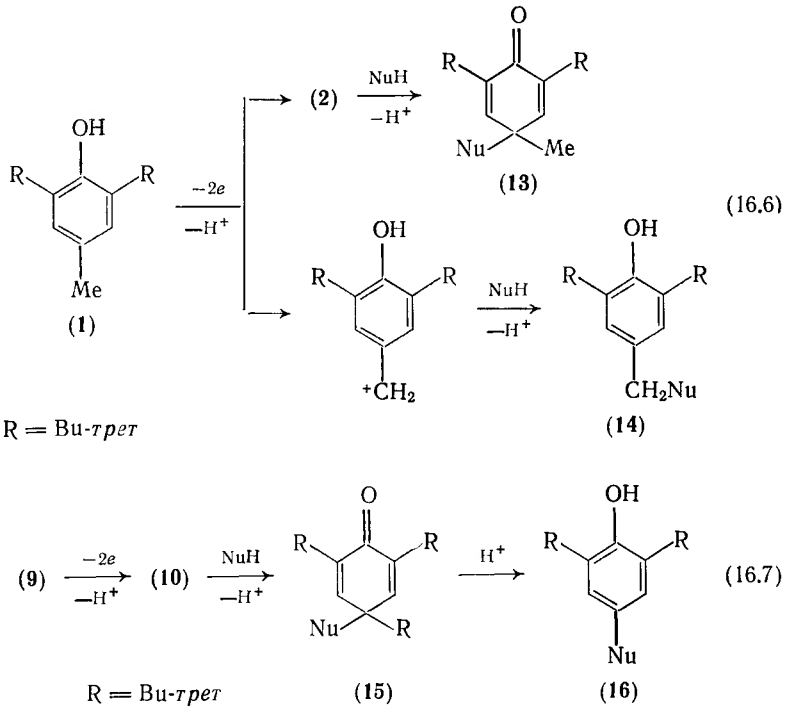
Еще одно подтверждение факта образования феноксониевых ионов как промежуточных частиц при анодном окислении фенолов было получено в конце 60-х годов. При окислении 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (**9**) в ацетонитриле выделено гетероциклическое соединение (**11**), образовавшееся вследствие атаки иона феноксония (**10**) растворителем [4]. (Ранее предложенная структура, по-видимому, неверна [5].) Если растворитель содержит влагу, то образуется 2,6-ди-*трет*-бутил-*п*-бензохинон (**12**).



(16.5)

В дальнейшем изучение этой проблемы было продолжено [6]. При окислении фенола (**1**) в ацетонитриле, содержащем воду, метанол или ацетат-ион в качестве нуклеофила, были получены соединения двух типов — (**13**) и (**14**) (уравнение 16.6), в то время как из соединения (**9**) в тех же условиях получен только диенон (**15**) (уравнение 16.7). При обработке трифторуксусной кислотой этот диенон легко и количественно превращался в *пара*-замещенный фенол (**16**). В том случае, когда

NuH = H_2O, высокие концентрации нуклеофила способствуют образованию соединения (**13**), а низкие — соединения (**14**). В некоторых случаях при кулонометрическом определении числа электронов было найдено, что $n > 2$. Это можно объяснить образованием фенола (**16**), промотируемым протонами, которые появляются в предыдущих стадиях. Соединение (**16**), являясь гидрохиноном (если NuH = H_2O) или соответствующим метиловым эфиром (если NuH = MeOH), окисляется легче, чем исходный фенол, и поэтому при данном потенциале способно окисляться далее до хинона. Такая последовательность реакции служит причиной образования хинона (**12**) при окислении соединения (**9**) в водном ацетонитриле [4]. Добавление ненуклеофильного основания (2,6-лутидина) снижает протонодонорную способность среды; в результате число электронов участвующих в процессе, уменьшается до двух, а продуктом электролиза становится соединение (**15**).



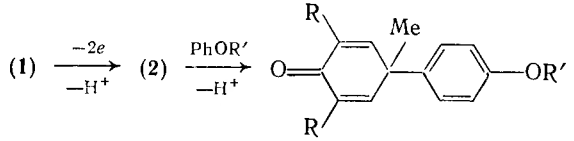
(16.6)

(16.7)

Описанные реакции электрохимически образующегося иона феноксония с водой и метанолом, приводящие к соответствующим диенонам, аналогичны реакциям образования диенонов из

гексахлорантимонатов 2,4,6-триарилфеноксония и вышеуказанных нуклеофилов [7].

Неокисляющиеся фенолы или их эфиры могут взаимодействовать с ионами феноксония как нуклеофилы; так, электролиз соединения (**1**) в присутствии фенола, анизола или 2,6-ди-*трет*-бутилфенола дает диеноны типа (**17**) (уравнение 16.8) [8]. Поскольку потенциал окисления фенола (**1**) менее положителен, чем потенциал окисления нуклеофилов, описанный механизм представляется более вероятным, чем сочетание радикалов.



(16.8)

(**17**) R = Bu-*трет*, R′ = H, Me

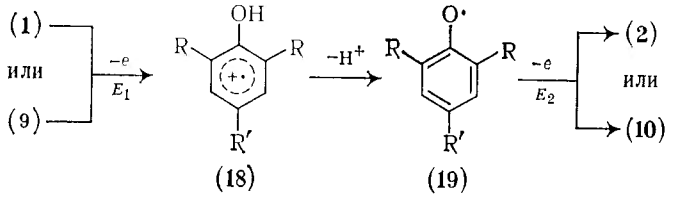
Полагают, что образование ионов феноксония (**2**) и (**10**) протекает по *ECE*-механизму (уравнение 16.9). Однако попытки вольтамперометрического изучения промежуточных катион-радикалов (**18**) и феноксильных радикалов (**19**) оказались безуспешными. Причина, по которой не удалось наблюдать обратимую систему пиков тока на циклической вольтамперограмме катион-радикала (**18**), становится очевидной, если принять во внимание, что такие катион-радикалы являются сильными кислотами ($pK_a \approx -5$ [9]). Для того чтобы полностью подавить стадию депротонирования, которая следует за переносом первого

Таблица 16.1. Потенциалы окисления некоторых одноатомных фенолов, феноксид-ионов и феноксильных радикалов

Соединение	$(E_п)_{ок}$, В (отн. нас. КЭ)	Среда	Литература
Фенолы			
2,4,6-триметил-	+1,65	CH_2Cl_2, FSO_3H	[10]
4-фенил-	+1,59	CH_2Cl_2, FSO_3H	[10]
4-метокси-	+1,49	CH_2Cl_2, FSO_3H	[10]
Феноксид-ноны			
2,6-ди-*трет*-бутил-4-(2-гидроксипропил-2)-	−0,16	MeCN, Me_4NOH	[14]
2,4,6-три-*трет*-бутил-	−0,27	MeCN, Me_4NOH	[14]
2,6-ди-*трет*-бутил-4-изопропил-	−0,31	MeCN, Me_4NOH	[14, 27]
2,6-ди-*трет*-бутил-4-(4-диметиламинофенил)-	−0,33	MeCN, Et_4NClO_4	[13a]
Феноксильные радикалы			
2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенил-	+1,10	MeCN, Et_4NClO_4	[13]
2,4,6-три-*трет*-бутил-	+1,02[a]	MeCN, Me_4NOH	[14]
2,6-ди-*трет*-бутил-4-(4-метоксифенил)-	+0,79	MeCN, Et_4NClO_4	[13]
2,6-ди-*трет*-бутил-4-(4-диметиламинофенил)-	+0,26	MeCN, Et_4NClO_4	[13a]

[a] В этом случае система не полностью обратима.

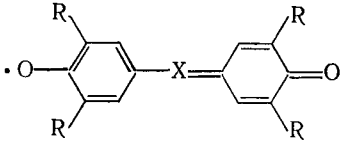
электрона, вольтамперометрические измерения необходимо проводить в сильнокислой среде. Это осуществили при −50 °C в дихлорметане, содержащем фторсульфоновую кислоту [10]. Были определены обратимые потенциалы (табл. 16.1), которые, в отличие от ранее наблюдаемых, действительно оказались более положительными, чем обратимые потенциалы окисления соответствующих метиловых эфиров. Эти результаты подтверждает их сравнение с потенциалами ионизации соответствующих веществ в газовой фазе. Ранее были известны обратимые потенциалы лишь для фенолов со специфической структурой — α-токоферола [11] и мостиковых бифенолов [12].



(16.9)

R = Bu-*трет*; R′ = Me, Bu-*трет*

Описано [13, 13a] обратимое окисление простых феноксильных радикалов (**19**) до соответствующих феноксониевых ионов. Наблюдаемые потенциалы (см. табл. 16.1) хорошо согласуются с найденными ранее значениями [14]. До этой работы обратимая система пиков тока на циклической вольтамперограмме феноксониевых ионов была обнаружена только для более экзотических структур, подобных соединению (**20**) [15, 16], хотя поведение, близкое к обратимому, наблюдали для некоторых более простых фенолов [16].



(**20**) R = Bu-*трет*, X = CH, N

В отличие от двухэлектронного окисления фенолов в апротонной или почти апротонной среде, в том случае, когда фенол находится в виде феноксид-иона, процесс протекает с затратой электричества 1*F*/моль [1]. Чтобы разобраться в этом, а также в довольно сложном поведении фенолов в протонных средах, необходимо несколько подробнее проанализировать детальный механизм процесса.

Основное требование к схеме *ECE*-механизма * (см. уравнение 16.9), описывающей образование феноксониевого иона,

* Дальнейшее обсуждение механизмов проводили в рамках представленной схемы *ECE*, хотя механизмы, включающие гомогенный электронный перенос, в ряде случаев более предпочтительны. Однако такое различие не существенно для приводимой ниже аргументации, и заинтересованного читателя можно отослать к работам [123, 124].

заключается в том, что $E_2^\circ < E_1^\circ$, т. е. в рассматриваемом случае феноксильный радикал (**19**) после его образования сразу же окисляется при потенциале, отвечающем образованию (**18**). Это подтверждается данными, приведенными в табл. 16.1, из которых видно, что потенциалы окисления фенолов на 400—600 мВ положительнее потенциалов окисления соответствующих феноксильных радикалов. Однако следует иметь в виду, что быстрое депротонирование катион-радикалов будет смещать потенциалы их образования в область менее положительных значений.

В самом неблагоприятном случае, когда смещение потенциала окисления фенола в указанном направлении достигает максимально возможного значения что для диффузионно-контролируемой реакции депротонирования составляет $\approx$300 мВ [17], и при условии, что потенциал окисления феноксильного радикала не зависит от последующей кинетической стадии, реакционная схема *ECE* все еще будет достаточно правомочна. Из этого следует, что при окислении в апротонной среде преимущественно образуются продукты превращения иона феноксония.

Однако в подходящих растворителях исходные фенолы сами могут реагировать как кислоты: pK_a простых фенолов в воде равно 9—11. В этих условиях потенциал, при котором происходит перенос первого электрона, зависит от протонодонорной активности среды. Если в системе присутствует значительное количество феноксид-иона, электродный процесс может протекать по уравнению (16.10), в апротонной среде — по уравнению (16.11). Возможность дальнейшего окисления феноксильного радикала (уравнение 16.12), образовавшегося согласно уравнению (16.11), зависит от относительных значений потенциалов E_3° и E_2°.

$$\mathrm{Ar{-}OH} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ar{-}O^-} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ar{-}O\cdot} \quad (E_3^\circ) \qquad (16.10)$$

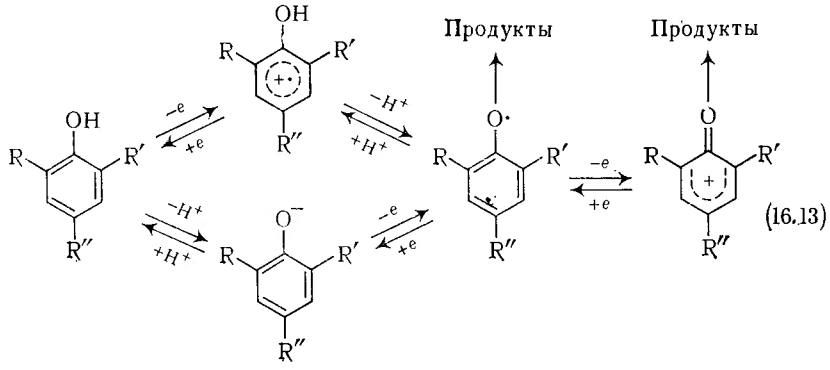
$$\mathrm{Ar{-}OH} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} \mathrm{[Ar{-}OH]^{+}\cdot} \xrightarrow[k_1]{-H^+} \mathrm{Ar{-}O\cdot} \quad (E_1^\circ) \qquad (16.11)$$

$$\mathrm{Ar{-}O\cdot} \underset{+e}{\overset{-e}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ar{-}O^+} \xrightarrow{k_2} \text{Диенон} \quad (E_2^\circ) \qquad (16.12)$$

В результате очень тщательного изучения процесса окисления соединения (**9**) [14] и некоторых близких по строению фенолов [13а, 14] были определены обратимые потенциалы окисления феноксид-ионов до соответствующих феноксильных радикалов (см. табл. 16.1). Значения этих потенциалов гораздо менее положительны, чем значения потенциалов окисления феноксильных радикалов. Расход электричества на окисление собственно феноксид-ионов равен $1F$/моль, как показано на примере окисления аниона соединения (**9**) в ацетонитриле. Однако обычно феноксильные радикалы нестабильны и легко димеризуются. В зависимости от структуры радикала и условий димер можно либо выделить из раствора [подобно соединению (**6**)], либо он подвергается дальнейшему окислению, что приводит к многоэлектронному процессу. Увеличение протонодонорной активности

среды значительно сдвигает потенциал реакции (16.11) в область более положительных значений [5, 18], а в водной среде при pH 2—3 потенциалы E_3° и E_2° близки. Это означает, что окисление в данных условиях и даже в более кислой среде может привести к образованию диенона или продуктов его дальнейших превращений. Однако следует отметить, что состав продуктов реакции зависит от специфической адсорбции [19, 20а], а также от природы электродного материала [21, 22], поэтому выводы, сделанные на основании только окислительно-восстановительного равновесия, часто недостаточны для предсказания результатов конкретного эксперимента.

В настоящее время принято считать, что первая стадия анодного окисления фенолов протекает согласно уравнению (16.13) (см., например, [13а, 22]).

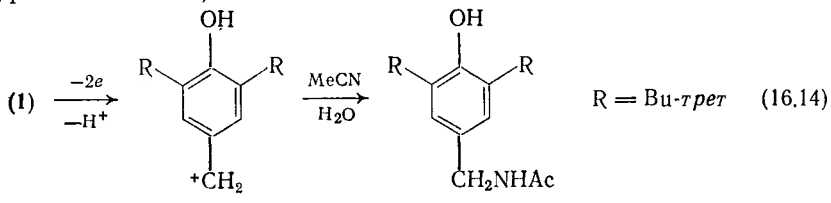


(16.13)

До сих пор обсуждалось анодное поведение лишь 2,4,6-тризамещенных фенолов. Однако при анодном окислении менее замещенных фенолов могут образовываться полезные продукты с очень высокими выходами [21, 22]. Состав образующихся продуктов во многом зависит от условий эксперимента (см. ниже).

(2) Синтезы

При окислении *пара*-замещенных фенолов в ацетонитриле, содержащем подходящие нуклеофилы (например, воду, метанол или ацетат-ион) и ненуклеофильное основание, диеноны выделены с высоким, почти количественным выходом (табл. 16.2). В отсутствие подходящего нуклеофила в реакцию может вступать растворитель. Так, например, при окислении фенола (**1**) в ацетонитриле образуется соответствующий ацетамид [6] (уравнение 16.14).



R = Bu-*трет* (16.14)

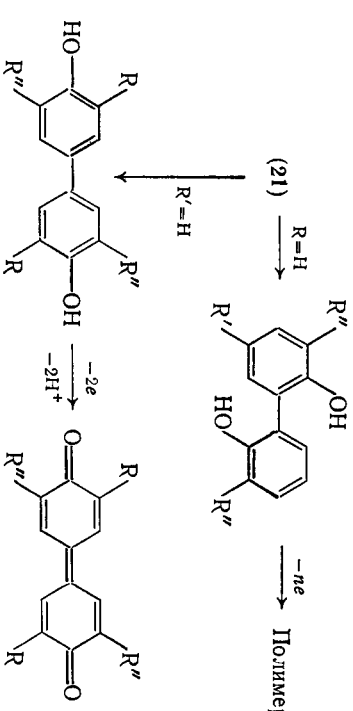
Таблица 16.2. Анодное окисление некоторых одноатомных фенолов

Заместители в исходном феноле	Анод	Среда	Заместители в продукте реакции	Выход, %	Литература
			Циклогексадиен-2,5-оны [а]		
Незамещенный	C	MeOH, $LiClO_4$ $NaHCO_3$	4,4-Диметокси-	46	[22]
4-Метил-	ПСЭ [б]	2 н. H_2SO_4	4-Гидрокси-4-метил-	50	[21]
2,4-Диметил-	ПСЭ [б]	MeCN, 2 н. H_2SO_4	4-Гидрокси-4-метил-	44	[21]
2,6-Диметил-	Pt	MeOH, $LiClO_4$, $NaHCO_3$	4,4-Диметокси-	28	[22]
2,6-Ди-*трет*-бутил-	C	MeOH, $LiClO_4$, $NaHCO_3$	4,4-Диметокси-	78	[22]
2,4,6-Триметил-	ПСЭ [б]	MeCN, 2 н. H_2SO_4	4-Гидрокси-4-метил-	81	[21]
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-метил-	C	MeOH, $LiClO_4$, $NaHCO_3$	4-Метил-4-метокси-	95	[22]
	Pt	MeCN, H_2O, $LiClO_4$, 2,6-ДМП [в]	4-Гидрокси-4-метил-	86	[6]
	Pt	MeCN, H_2O, $LiClO_4$, NaOAc	4-Ацетокси-4-метил-	91	[6]
	Pt	MeCN, Bu_4NBF_4, анизол	4-Анизил-4-метил-	81	[8]
2,6-Ди-*трет*-бутил-4-этил-	Pt	MeCN, $NaClO_4$, H_2O	4-Гидрокси-4-этил-	93	[23]
2,4,6-Три-*трет*-бутил-	Pt	MeCN, H_2O, $LiClO_4$, 2,6-ДМП [в]	4-*трет*-Бутил-4-гидрокси-	97	[6]
	Pt	MeCN, ClO_4^-, MeOH	4-*трет*-Бутил-4-метокси-	93; 95	[6, 23]
	Pt	MeCN, H_2O, NaOAc	4-Ацетокси-4-*трет*-бутил-	94	[6]
2,4,6-Трифенил-	Pt	MeCN, H_2O, $NaClO_4$	4-Гидрокси-4-фенил-	87	[23]
	Pt	MeCN, $NaClO_4$, MeOH	4-Метокси-4-фенил	80	[23]
			n-Бензохиноны		
Незамещенный	Pt	MeOH, $LiClO_4$, $NaHCO_3$	Незамещенный	37	[22]
2-Метил-	ПСЭ [б]	2 н. H_2SO_4	2-Метил-	61	[21]
2,6-Диметил-	ПСЭ [б]	2 н. H_2SO_4	2-Диметил-	56	[21]
3,5-Диметил-	PbO_2	2 н. H_2SO_4	3,5-Диметил-	84	[25]
2,4,6-Три-*трет*-бутил-	Pt, C	MeCN, H_2O, $NaClO_4$	2,6-Ди-*трет*-бутил-	80; 85	[24, 26]
			Дифенохиноны		
2,6-Диметил-	Pt	MeCN, $LiClO_4$	2,2′,6,6′-Тетраметил-	90	[5]
2,6-Ди-*трет*-бутил-	Pt	MeCN, $LiClO_4$	2,2′,6,6′-Тетра-*трет*-бутил-	85	[5]

[а] Приведены только заместители в положении 4; заместители в других положениях — те же, что в исходном феноле. [б] Полированный свинцовый электрод. [в] 2,6-Диметилпиридин.

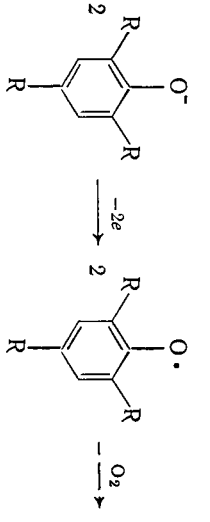
Добавление основания позволяет избежать кислотно-катализируемой перегруппировки диенона в соответствующий фенол. При окислении 4-метилфенолов в 2 н. H_2SO_4 или в ацетонитриле, содержащем 2 н. H_2SO_4, с высоким выходом образуются 4-гидрокси-4-метилциклогексадиеноны [21]. Диеноны, полученные из фенолов, в *пара*-положении которых имеется атом водорода или *трет*-бутильная группа, перегруппировываются даже в разбавленном кислом водном растворе, давая в конечном итоге хиноны (см. табл. 16.2). Диеноны, образованные из таких фенолов, с большим трудом можно выделить лишь из неподкисленных растворителей.

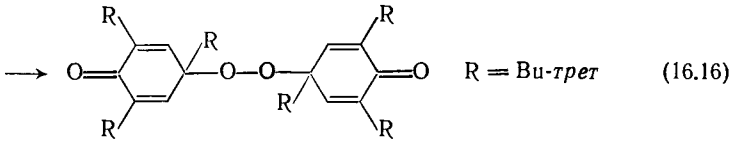
Во многих случаях наблюдается образование не одного, а нескольких продуктов. Наряду с диенонами часто образуются различные количества димеров. Это обусловлено либо реакцией сочетания феноксильных радикалов (**21**), либо нуклеофильной атакой иона феноксония исходным соединением [21, 22]. Продукты сочетания или атаки в положение 4 выделены в виде соответствующих дифенохинонов (**22**) [21, 22]; сочетание по положению 2 приводит к полимерам (уравнение 16.15).



(16.15)

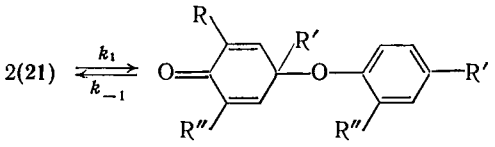
Только фенолы, не имеющие заместителей в *орто*- или *пара*-положениях, могут давать продукты сочетания по углерод-углеродной связи. Если в положениях 2, 4 и 6 находятся *трет*-бутильные группы, то в подходящих условиях можно получить стабильный раствор феноксильных радикалов. При этом следует исключить присутствие кислорода, поскольку он способствует образованию пероксида (уравнение 16.16) [4].





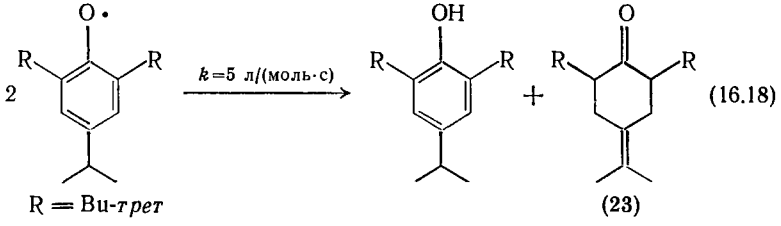
(16.16)

Диарилпероксиды мало изучены, вероятно они более стабильны, чем соответствующие арилоксильные радикалы. Установлено [3, 27], что 2,4,6-тризамещенные феноксильные радикалы находятся в равновесии с продуктом сочетания по атомам углерода и кислорода (уравнение 16.17), причем найденные константы скорости k_1 и k_{-1} составляют соответственно 10^8 и 10^2 л/(моль·с) [28].



(16.17)

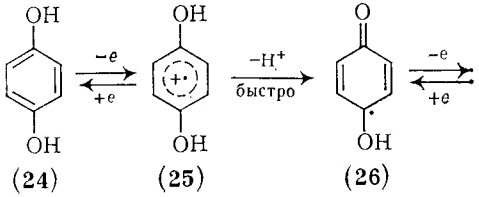
Судя по значениям потенциалов окисления (см. табл. 16.1), маловероятно, чтобы феноксильные радикалы подвергались диспропорционированию с переносом электрона; так, для радикала (**9**) $K_{\text{диспр}} \approx 10^{-22}$. Однако соединения, у которых заместитель в *пара*-положении обладает α-атомом водорода, могут диспропорционировать путем отрыва этого атома (уравнение 16.18). Из-за очень низких констант скорости подобные процессы не удается наблюдать при записи циклических вольтамперограмм, однако из продуктов препаративного электролиза были выделены производные хинометида (**23**) [27].

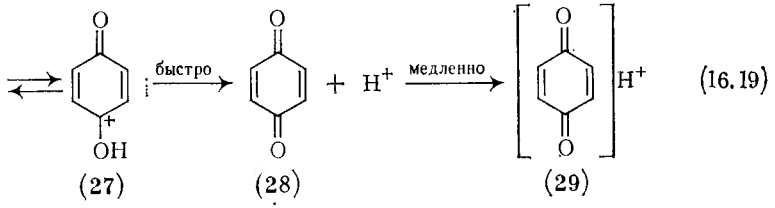


(16.18)

16.1.2. Гидрохиноны и пирокатехины

При окислении гидрохинона (**24**) в водном растворе с высоким выходом образуется нерастворимый хингидрон [29]. В апротонной среде реакция приводит к протонированному хинону (**29**). Механизм образования этого хинона явился предметом многочисленных споров. Противоречивые результаты были получены относительно числа электронов, участвующих в процессе при потенциале первой волны окисления [30—33]. По мнению Эггина, это одноэлектронный процесс с последующей димеризацией [31, 33], однако результаты, полученные Паркером, свидетельствуют в пользу двухэлектронного окисления [30, 32, 36]. Первоначально считали, что строение предполагаемого димера отвечает хингидрону [34], а позднее — полуацеталю [35]. По мнению Паркера [36], наиболее вероятным механизмом образования протонированного хинона (**29**) является *ECE*-механизм, показанный на схеме (16.19).





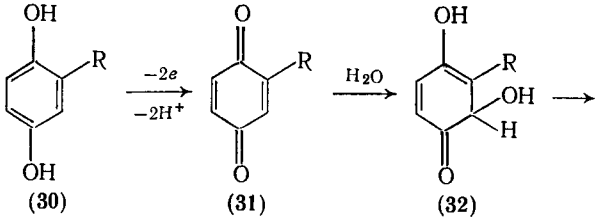
(16.19)

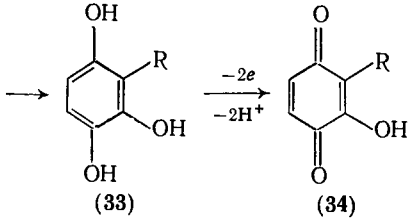
Сильная зависимость наблюдаемого на вольтамперограмме пика от скорости развертки потенциала свидетельствует [36] о том, что соединение (**29**) по строению отличается от соединения (**27**), однако других данных, подтверждающих строение (**29**), нет. Позднее был доказан обратимый характер переноса первого электрона [10]: при вольтамперометрическом окислении гидрохинона (**24**) при —50 °С в дихлорметане в присутствии FSO_3H [37] вблизи рабочего электрода появлялось темно-фиолетовое окрашивание, связанное с образованием катион-радикала (**25**). Те же частицы образуются при добавлении сильной кислоты к раствору эквимольных количеств гидрохинона (**24**) и бензохинона (**28**) в дихлорметане при —78 °С, что обусловлено [37] сдвигом вправо равновесия (16.20).

$$(24) + (28) + 2H^+ \rightleftarrows 2(25) \qquad (16.20)$$

При анодном окислении гидрохинона (**24**) в присутствии нуклеофилов протекают реакции замещения. Так, окисление в растворе, содержащем пиридин, приводит к 2-пиридиниогидрохинону [38, 39]. Аналогично идет реакция с участием фенола (**9**) [24]. Гидрохиноны (**30**) с сильными электроноакцепторными заместителями, (**30**), при анодном окислении в водной кислой среде гидроксилируются [40] (уравнение 16.21). При этом происходит 1,4-присоединение воды к хинону (**31**), перегруппировка [(3e)→(**33**)] и окисление соединения (**33**) до гидроксихинона (**34**).

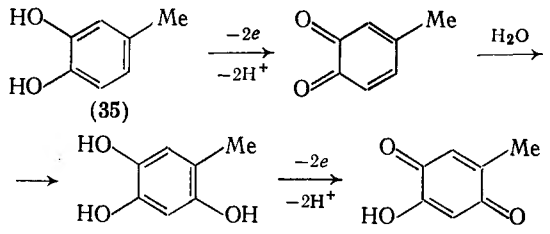
В том случае, когда R — электронодонорная группа, процесс прекращается на стадии образования соединения (31) [41].





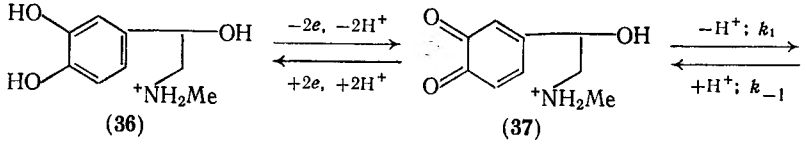
(16.21)

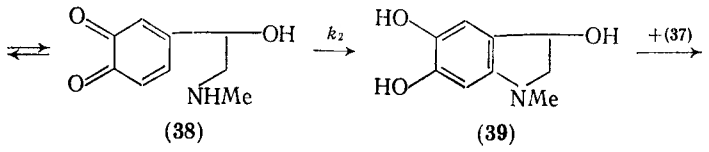
Аналогичная реакция присоединения воды к *о*-хинонам, образующимся при окислении соответствующих катехинов, идет настолько медленно, что ее нельзя зафиксировать методом циклической вольтамперометрии. Однако в ходе длительного электролиза пирокатехина и 4-метилпирокатехина (35) гидроксилированные продукты действительно образуются [41] (уравнение 16.22).

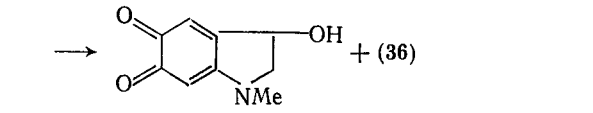


(16.22)

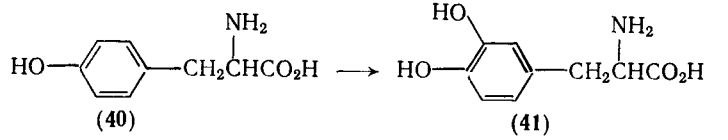
Реакция может идти и по другому пути, включающему сочетание *о*-хинона с исходным соединением [41а]. Соединение (35) можно рассматривать как модель ряда биологически важных молекул, таких как катехоламины, адреналин, норадреналин, дофамин и ДОФА. Окисление адреналина — типичный пример анодного поведения этих соединений. Этот процесс, по-видимому, протекает по уравнению (16.23) [42]. Методом хроноамперометрии была определена константа скорости циклизации k_2 как функция pH. Аналогичным образом исследована возможность образования ДОФА (41) из тирозина (40), однако выход соединения (41) составил лишь 5—10 % [41].







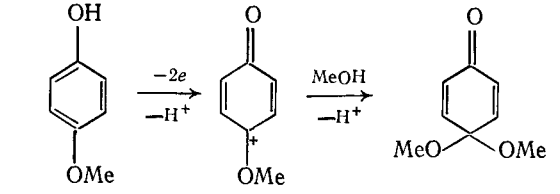
(16.23)

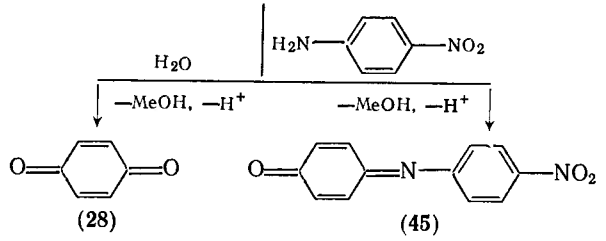


(16.24)

16.1.3. Эфиры гидрохиноиов и пирокатехинов

Алкоксифенолы окисляются легче, чем соответствующие незамещенные соединения*, причем первоначально образующиеся катион-радикалы менее реакционноспособны. Впервые обратимое образование катион-радикалов при окислении фенолов наблюдали авторы работ [11, 12]. Из-за стабилизирующего действия метоксигруппы соответствующие диеноны более стабильны. Так, при прочих равных условиях 4-метоксифенол (42) при окислении в метаноле дает диенон (44) с выходом 97 % [43], в то время как из фенола в тех же условиях образуется *п*-бензохинон (см. табл. 16.2). Диенон (44) является удобным исходным соединением для синтеза метоксизамещенных циклогексанонов. Окисление (42) в присутствии воды дает *п*-бензохинон (28), а добавление *п*-нитроанилина к раствору катиона (43) ведет к образованию соединения (45) [44].

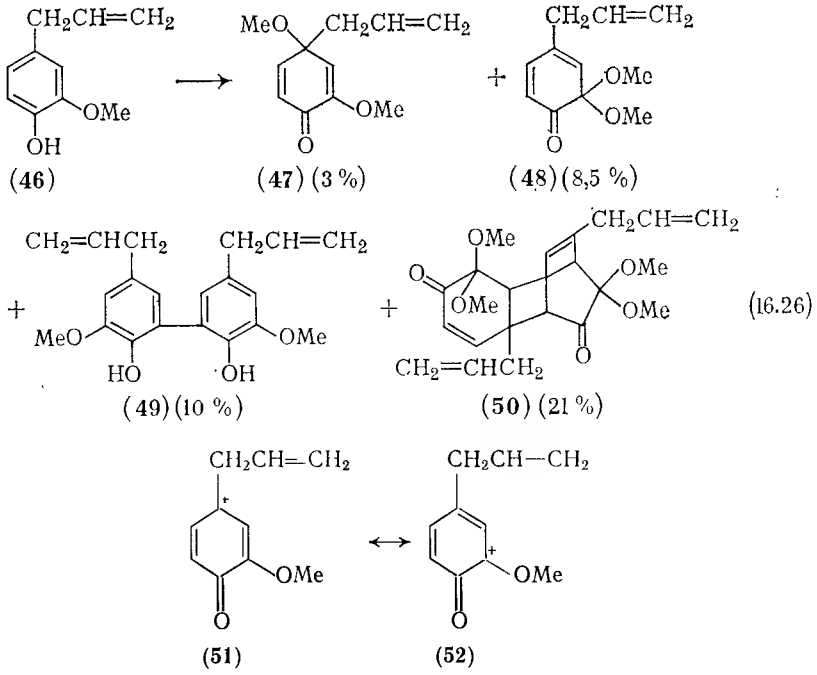




(16.25)

* Влияние метоксизаместителей на потенциалы окисления ароматических углеводородов подробнее рассмотрено Паркером [125].

Диеноны, образующиеся в результате нуклеофильной атаки в *пара*-положение к гидроксигруппе в исходном соединении, довольно стабильны. Родственные *о*-диеноны, которые удается выделить лишь в редких случаях, легче вступают в реакцию Дильса — Альдера. При окислении 4-аллил-2-метоксифенола (**46**) в метаноле при 1,4 В (отн. нас. КЭ) образуются продукты (**47**)—(**50**) [45]; при этом соединение (**50**) образуется из соединения (**48**) по реакции Дильса — Альдера. Преимущественное образование *о*-диенона и его производных по сравнению с *п*-диеноном свидетельствует о влиянии метоксигруппы на относительный вклад резонансных форм (**51**) и (**52**).

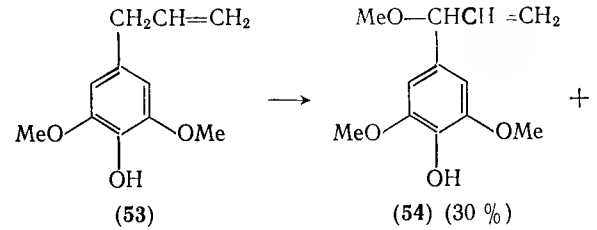


(**46**) (**47**) (3 %) (**48**) (8,5 %)

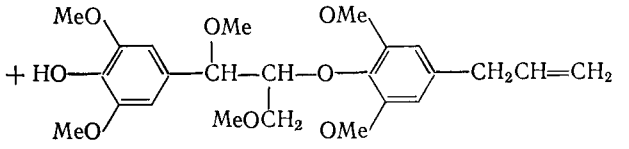
(**49**) (10 %) (**50**) (21 %) (16.26)

(**51**) (**52**)

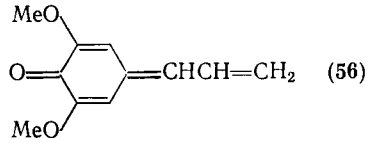
В результате окисления 4-аллил-2,6-диметоксифенола (**53**) в метаноле образуется еще более сложная смесь продуктов [46]. Установлено, что их состав в значительной степени зависит от концентрации основания в растворителе. В присутствии MeO^- основными продуктами являются соединения (**54**) и (**55**), образующиеся, вероятно, через промежуточное соединение (**56**), которое, по-видимому, является продуктом диспропорционирования феноксильных радикалов соединения (**53**). В пользу этого объяснения свидетельствует низкий потенциал, требуемый для этой реакции (0,4 В; отн. нас. КЭ), при котором происходит преимущественное образование феноксильного радикала, а не иона феноксония. Таким образом, получение совершенно различных смесей продуктов при окислении двух родственных соединений можно объяснить различным значением анодных потенциалов, при которых осуществляли процесс. В слабощелочной или нейтральной среде образуются соединения (**57**) и (**58**). Соединение (**58**) — продукт присоединения (**54**) к *о*-диенону по реакции Дильса — Альдера.



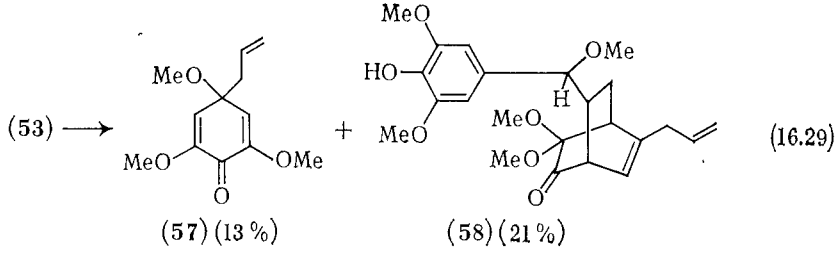
(**53**) (**54**) (30 %)



(**55**) (21 %) (16.28)



(**56**)

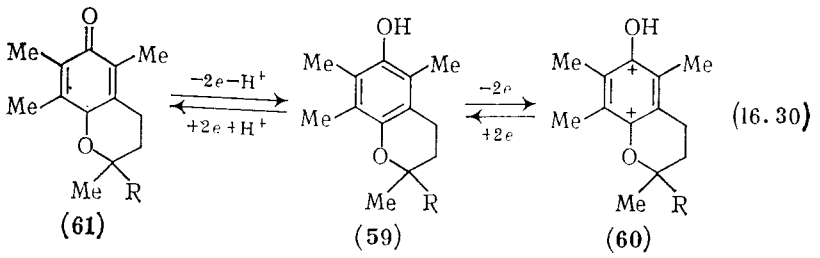


(**57**) (13 %) (**58**) (21 %) (16.29)

При аналогичном окислении изоэвгенола заместитель в положении 4 играет более важную роль в распределении продуктов, поскольку в этом случае имеется двойная связь, непосредственно сопряженная с ароматической системой [47].

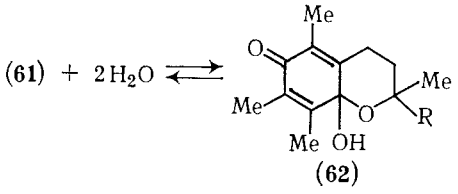
Диеноны, полученные из алкоксифенолов, неустойчивы даже в слабокислых водных растворах; в этих же условиях основная реакция — расщепление эфирной связи. Подробное изучение окисления *п*-метоксифенола показало, что он количественно превращается в *п*-бензохинон и метанол [48]. Подобный процесс наблюдали и в случае *орто*-изомера, окисляющегося в *о*-хинон [49]. Метанол был обнаружен методами масс-спектроскопии [50] и газовой хроматографии [51].

Системой, близкой к описанным выше, является α-токоферол (59). Не выяснено, относится ли «обратимая» двухэлектронная волна на циклической вольтамперограмме соединения (59) к дикатиону (60) [52] или к иону (61) [53, 54]. Исследование этого процесса показало [11], что продуктом реакции является ион (61). Однако в присутствии сильных кислот образуется дикатион (60).

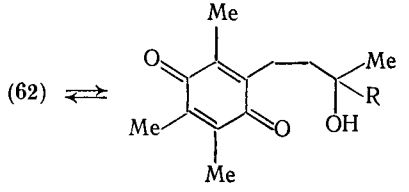


(61) (59) (60) (16.30)

В присутствии небольшого количества воды ион (61) находится в равновесии с диеноном, строение которого, вероятно, соответствует формуле (62). В присутствии кислоты, например трифторуксусной кислоты, равновесие сдвигается вправо. Как и в выше рассмотренных реакциях, водные растворы кислот способствуют расщеплению эфирной связи, приводя к образованию бензохинона (63).



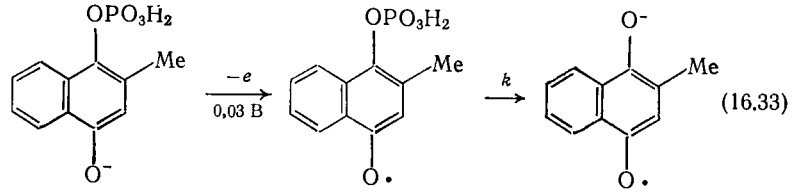
(62) (16.31)



(63) (16.32)

Монофосфаты, полученные из двухатомных фенолов, ведут себя подобно простым эфирам; в присутствии воды происходит отщепление сложноэфирной группировки. Подробное исследование окисления (4-гидрокси-2-метилнафтил-1)фосфата подтвердило, что суммарный процесс протекает как двухэлектронный перенос, сопровождающийся удалением фосфорильной группы и генерированием хинона [55]. В щелочном растворе отщепление

происходит после переноса первого электрона; была определена константа скорости этого процесса (уравнение 16.33).



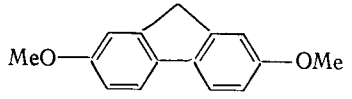
(16.33)

Вольтамперометрические измерения в кислой среде осложнены адсорбцией исходного соединения [56]. Исследование анодного окисления ряда бензоатов показало, что в результате расщепления образуется $PhCO^+$, который захватывается водой или метанолом [57].

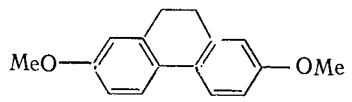
16.1.4. Ароматические простые и сложные эфиры

Простые эфиры фенола сыграли важную роль в качестве модельных соединений для изучения ароматических катион-радикалов. Благодаря электронодонорному эффекту заместителя соответствующие катион-радикалы образуются довольно легко, причем скорости их реакций нередко можно определить обычными электрохимическими методами. Вольтамперометрические исследования в присутствии суспензии оксида алюминия [58, 59] позволили расширить круг соединений, которые можно изучать методом циклической вольтамперометрии и родственными методами.

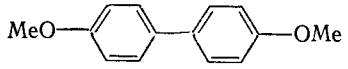
Было исследовано [60] влияние конформации на стабильность и реакционную способность катион-радикалов и дикатионов ряда метоксизамещенных бифенилов. Легкость образования промежуточного соединения в конформации, где два фенильных кольца копланарны или близки к этому, отражается на потенциале окисления, который, как было установлено, возрастает в ряду **(64) < (65) < (66) < (67) < (68)**.



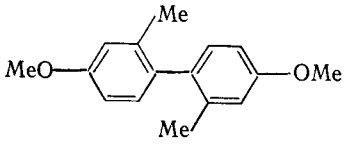
(64) 1,08 В



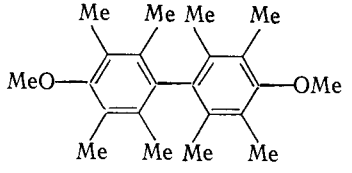
(65) 1,14 В



(66) 1,28 В

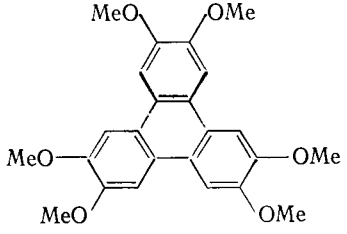


(67) ⩾ 1,46 В

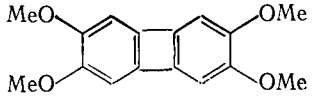


(68) ⩾ 1,63 В

У соединения (**64**) фенильные кольца почти планарны благодаря наличию метиленового мостика. Для соединения (**65**) предпочтительна конформация, в которой одно кольцо слегка повернуто относительно другого кольца. Свободное вращение вокруг бифенильной связи в (**66**) создает большой угол отклонения плоскостей, что приводит к малой вероятности существования копланарной конформации. На конформациях соединений (**67**) и (**68**) сказывается влияние заместителей в *орто*-положении. Следует отметить, однако, что в случае соединения (**68**) главную роль играет конформационный эффект. Из-за метильных групп, находящихся в *орто*-положениях к метоксигруппе, копланарность метоксигруппы с кольцом затруднена, что вызывает возрастание потенциала окисления. Обратимое образование дикатионов наблюдали при окислении соединений (**64**), (**65**) и (**66**). Гексаметокситрифенилен (**69**) образует даже трикатион-радикал [61]. Три пары обратимых пиков получены на циклической вольтамперограмме при низкой температуре в присутствии FSO_3H. Особое внимание обращает на себя дикатион соединения (**69**), которому по данным спектроскопии ЭПР принадлежит основной триплет, отражающий тригональную симметрию молекулы. В результате анодной тримеризации вератрола соединение (**69**) получено с выходом 50 %. Бифенилен и тетраметоксибифенилен (**70**) использовали для проверки гипотезы о бóльшей стабильности ароматических ионов, соответствующих $(4n+2)$-системам Хюккеля [62]. На циклической вольтамперограмме бифенилена (**70**) наблюдаются две пары обратимых пиков при потенциалах 0,53 и 1,06 В, тогда как для соответствующих производных бифенила эти константы равны 1,24 и 1,62 В. Разница 1,06 — 0,53 = 0,53 В является обычной для метоксизамещенных ароматических соединений, и на основе этих данных нельзя сделать вывод об ароматичности дикатиона соединения (**70**) по Хюккелю. Сравнение со значениями потенциалов пиков, полученными для 3,3′,4,4′-тетраметоксибифенила, показало, что бифениленовая система оказывает стабилизирующее действие как на катион-радикал, так и на дикатион.



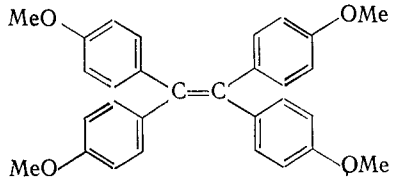
(**69**)



(**70**)

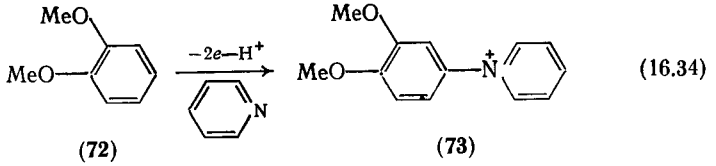
В результате тщательного исследования вольтамперометрического поведения тетра-*n*-анизилэтилена (**71**) было показано влияние полярности растворителя на равновесие процесса диспропорционирования катион-радикалов. Данные циклической

вольтамперометрии в среде дихлорметана указывают на протекание двух последовательных одноэлектронных процессов при потенциалах, отличающихся друг от друга на 90—100 мВ [63]. Постепенное добавление ацетонитрила к раствору (**71**) в дихлорметане приводит к уменьшению различия потенциалов пиков, которое происходит линейно в зависимости от содержания ацетонитрила [64]. В чистом ацетонитриле расстояние между пиками уменьшается до 7 мВ. Замена метоксигруппы более электронодонорной *N*,*N*-диметиламиногруппой вызывает слияние пиков двух окислительно-восстановительных пар, в результате чего наблюдается одна двухэлектронная обратимая пара пиков [65].

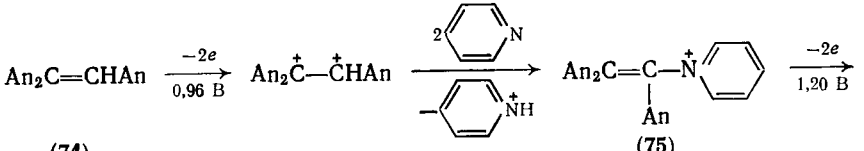


(**71**)

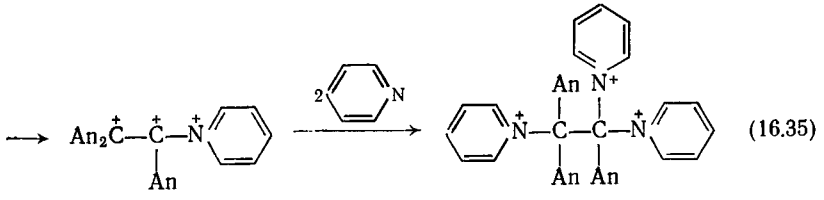
Подобно гидрохинонам, метиловые эфиры при окислении в присутствии пиридина дают пиридиниевые соли. Так *о*-диметоксибензол (**72**) превращается в соответствующую 4-пиридиниевую соль (**73**) с выходом 56 % [66]. Из данных циклической вольтамперограммы три-*n*-анизилэтилена (**74**) следует, что образуется не только соль монопиридиния (**75**), но и соль трипиридиния (**77**); при этом реакция протекает через промежуточный трикатион (**76**) [67]. Соединение (**75**) удается выделить после проведения препаративного электролиза, однако попытки выделить соль трипиридиния оказались безуспешными, что можно объяснить низкой стабильностью гексаарилэтанов.



(**72**) (**73**) (16.34)

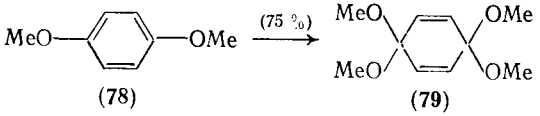


(**74**) (**75**)

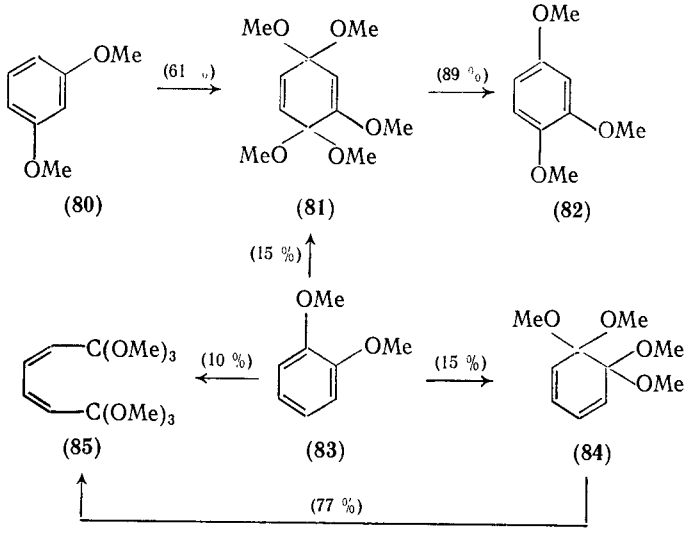


(**76**) (**77**) (16.35)

Описано [68, 69] получение ряда соединений, которые могут представлять интерес для синтеза. Процесс окисления трех изомерных диметоксибензолов (**78**), (**80**) и (**83**) и группы родственных соединений был исследован в среде метанола, содержащего 1 % KOH. Продукты, полученные при окислении диметоксибензолов, характерны для условий проведения данной реакции. Электрохимическое окисление является пока единственным известным способом получения соединения (**79**). Использование этой реакции в синтезе, а также получение ряда замещенных аналогов описаны в работах [69а—69г].



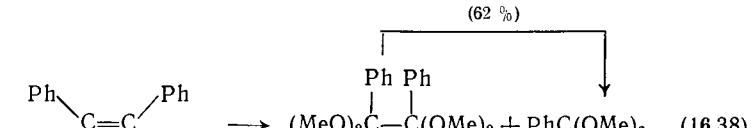
(78) (79) (16.36)



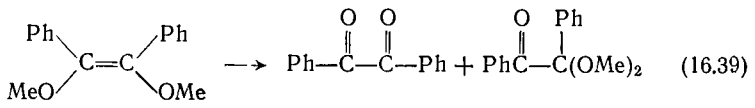
(80) (81) (82) (85) (83) (84) (16.37)

Моногидролиз соединения (**79**), полученного описанным выше путем, протекает с высокой региоселективностью и служит удобным способом получения ценных диенонов [70]. Процесс, как полагают, протекает по механизму *ECE*, а не через промежуточное образование метоксильных радикалов [69]. Заслуживает внимания образование соединения (**85**). Установлено, что диацеталь (**84**) является интермедиатом, и основной реакцией является расщепление этого диацеталя. Эта реакция протекает и при электроокислении 1,2-диметоксистильбена (**86**), приводя к диацеталю (**87**) и продукту его расщепления (**88**) [71] (уравнение 16.38). Образование соединения (**87**) следует рассматривать как особый случай 1,2-диметоксилирования виниловых эфиров при окислении в метаноле [72]. При окислении соединения

(**86**) в диметилформамиде или ацетонитриле получены совершенно иные продукты (уравнение 16.39) [73]. Полагают, что соединение (**89**) образуется путем миграции метоксигруппы на стадии образования катион-радикала соединения (**86**).



(86) (87) (45 %) (88) (18 %) (16.38)



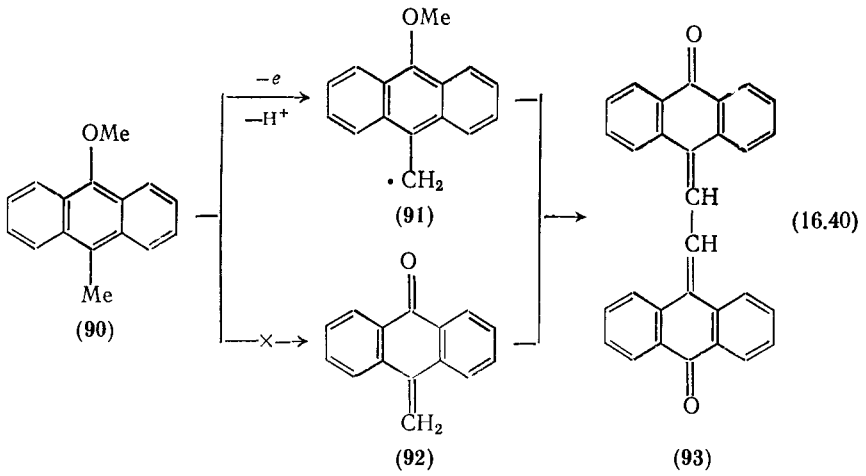
(86) (89) (16.39)

Была показана [74] возможность использования реакций анодного метоксилирования метил- и метоксибензолов для различных синтезов. Так, при метоксилировании анизола было получено соединение (**79**) с выходом 34 %. Из *n*-метокситолуола получена сложная смесь продуктов, образующихся путем замещения как в ароматическое ядро, так и в боковую цепь. При обсуждении возможности участия в рассматриваемых процессах метоксильных радикалов был сделан вывод, что замещение в ядро может происходить при потенциалах образования этих радикалов. При более низких потенциалах реакции протекают по механизму *ECE*.

Окисление метилового эфира или ацетата тетраметилциклогексадиенола сопровождается расщеплением связи O—R (R = = Me или Ac) и образованием тетраметилбензохинона с почти количественным выходом [75]; аналогичные реакции наблюдаются при окислении бис(триметилсилиловых) эфиров гидрохинона и родственных соединений [75а], а также дифосфатов 2-метилнафталиндиола-1,4 [76]. Предполагают, что реакция протекает по *ECE*-механизму, где химическая стадия приводит к образованию катиона R^+. Исследованы потенциальные возможности этой реакции как удобного метода генерирования R^+ для электрофильного ароматического замещения [77]. Поскольку потенциалы окисления производных тетраметилциклогексадиенола (1,9 В при R = Ac) слишком высоки, использовали диацетат соответствующего тетраметоксигидрохинона, потенциал которого почти на 1 В менее положителен. Препаративные опыты показали, что из ароматических соединений, таких как бензол, толуол и нафталин, действительно получены ацетильные производные с выходами 25 (бензол) и 91 % (толуол).

Было показано [78], что при димеризации 9-метокси(или ацетокси)антраценов отщепляются метокси- или ацетоксигруппы; выделенный продукт представляет собой биантрон. При

окислении 9-метил-10-метоксиантрацена (**90**) получен димер (**93**) [79]. Эта реакция, вероятно, протекает через нейтральный радикал (**91**), а не через хинометид (**92**). Потенциал окисления хинометида (**92**) приблизительно на 1 В выше, чем у исходного соединения, и поэтому в случае его образования реакция должна остановиться на этой стадии. Однако окисление соединения (**92**) действительно дает димер (**93**), несмотря на то что этот димер окисляется легче, чем хинометид (**92**). Это можно объяснить низкой растворимостью соединения (**93**), которое выпадает в осадок и поэтому не подвергается дальнейшему окислению.



(16.40)

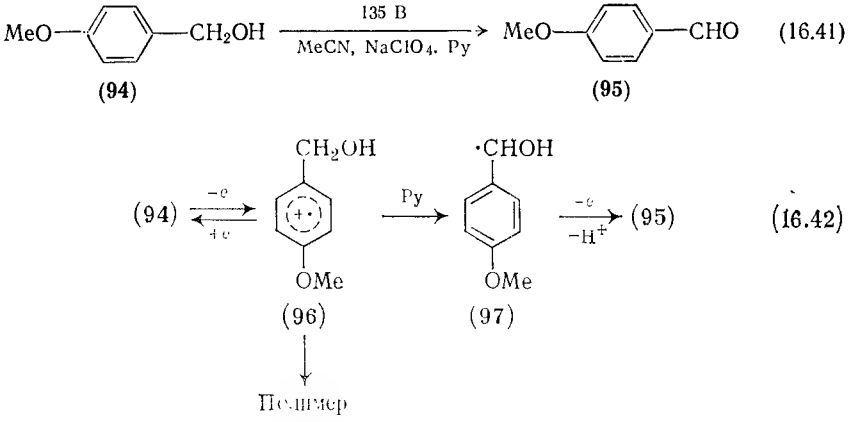
16.2. Спирты и их производные

Анодное окисление простых алифатических гидроксисоединений часто сопровождается адсорбцией промежуточных соединений. Это осложняет детальное изучение механизма, поскольку степень адсорбции находится в прямой зависимости от условий эксперимента. Однако еще важнее то, что большинство современных электрохимических методов нельзя использовать для изучения систем, осложненных адсорбцией. Поэтому количественные данные, описывающие первые стадии механизма окисления, до сих пор немногочисленны. Перспективным методом синтеза представляется непрямой электролиз на анодах из переходных металлов. Такие реакции протекают чрезвычайно специфично, и во многих случаях выходы достигают 100 %.

16.2.1. Бензиловые спирты и простые бензиловые эфиры

При анодной вольтамперометрии ряда бензиловых спиртов на проволочном платиновом вибрирующем электроде в ряде случаев обнаружены четко выраженные волны окисления [80].

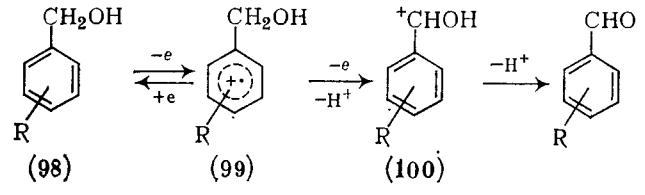
Однако на электроде нередко образовывалась плотная пленка, которая мешала проведению исследований. Препаративное окисление *n*-метоксибензилового спирта (**94**) при 1,35 В в ацетонитриле, содержащем перхлорат натрия и пиридин, привело к образованию соответствующего альдегида (**95**), выделенного с выходом 72 % в виде 2,4-динитрофенилгидразона. β-Гидроксиметилнафталин в этих условиях альдегида не образует. Механизм реакции окисления соединения (**94**) был детально исследован [81]; предложена наиболее вероятная схема этого процесса (уравнение 16.42). Присутствие пиридина необходимо для получения альдегида (**95**), в отсутствие пиридина [80] образуется полимерное вещество. Аналогичным путем идет окисление бензилового спирта [82]. В этом случае депротонирование катион-радикала происходит легко, вероятно из-за отсутствия стабилизирующего эффекта метоксигруппы, и присутствие пиридина в растворителе уже не обязательно.



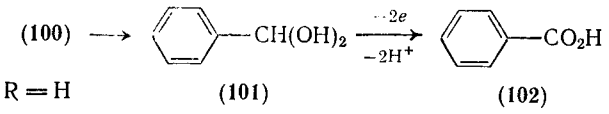
(16.41)
(16.42)

Такой же вывод о механизме был сделан [83, 84] при изучении окисления ряда первичных, вторичных и третичных бензиловых спиртов. При окислении первичных спиртов (**98**) обычно образуются альдегиды с выходом ≈60 % (уравнение 16.43). Однако окисление бензилового и *м*-метоксибензилового спиртов отличается от общей схемы. В случае бензилового спирта наряду с альдегидом было выделено значительное количество бензойной кислоты (**102**), хотя потенциал был недостаточно положительным для превращения альдегида в кислоту. В случае *м*-метоксибензилового спирта выход альдегида составлял лишь 1 %. Предложенный для этой реакции механизм включает образование катион-радикала, который, теряя протон и электрон, образует карбениевый ион (**100**). Считают, что бензойная кислота (**102**) образуется при действии воды на ион (**100**) и последующего окисления образующегося диола (**101**). Подробно

механизм этой реакции исследован в работе [84а]. Вероятной причиной отсутствия альдегида в продуктах окисления *м*-метоксибензилового спирта является протекание конкурирующей реакции димеризации с реакционным центром в свободном *пара*-положении по отношению к метоксигруппе.



(16.43)



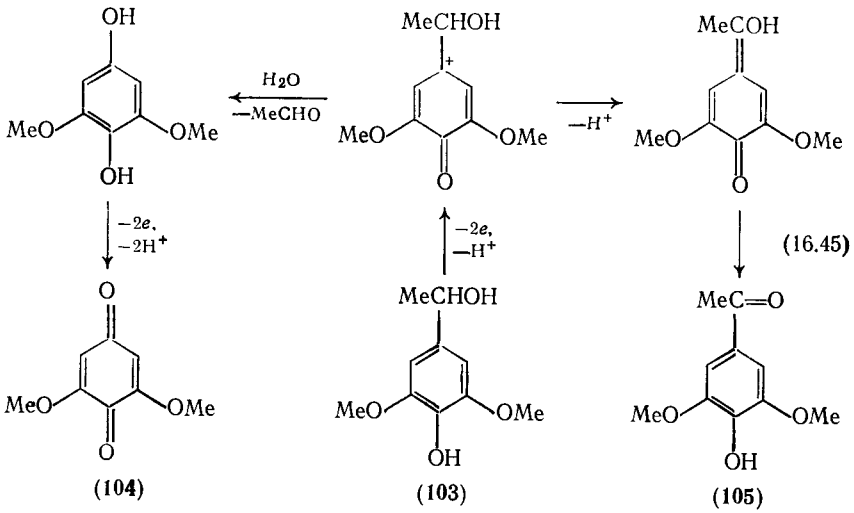
(16.44)

Поведение вторичных спиртов PhRCHOH при анодном окислении в ацетонитриле зависит от природы заместителя R [84]. Если R — метил или этил, окисление, как и следовало ожидать, приводит к соответствующему кетону. Однако если R — изопропил или *трет*-бутил, происходит расщепление промежуточного катион-радикала с образованием карбениевого иона. Конечными продуктами реакции являются бензальдегид и замещенный ацетамид.

Установлено, что третичные бензиловые спирты всегда подвергаются расщеплению, причем легкость отщепления уходящей группы зависит от ее природы: метил < этил < изопропил < < *трет*-бутил.

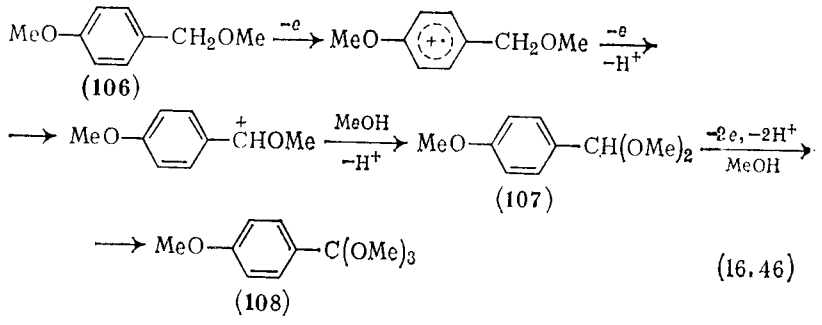
Расщепление центральной углерод-углеродной связи — преобладающая реакция при окислении бензпинакона (тетрафенилэтиленгликоля) в основной среде, приводящая к бензофенону [85]. Поскольку окисление возможно только при pH > 8, электрохимически активными частицами, очевидно, являются моноанионы.

Состав раствора может оказывать решающее влияние на распределение продуктов. Так, например, соединение (**103**), которое можно рассматривать одновременно как фенол, его эфир или вторичный бензиловый спирт, окисляли в ацетонитриле [86]. В зависимости от того, использовали «сухой» или «влажный» ацетонитрил, получали два различных продукта: в сухом ацетонитриле преимущественно образуется кетон (**105**), а в присутствии воды происходит расщепление с образованием бензохинона (**104**). Данные циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале позволили предположить, что образование продуктов окисления протекает согласно уравнению (16.45).



Основная реакция, наблюдаемая при окислении бензиловых эфиров, — расщепление связи —CH_2—O—. Такие реакции рассмотрены подробно в гл. 22.

Различные взгляды на процесс расщепления дибензиловых эфиров отражены в работах [87, 87а]. В редких случаях эфирная связь устойчива к анодному окислению. Это наблюдается в случае метоксилирования *п*-метоксибензилметилового эфира (**106**) [88]. Первичный продукт — диметилацеталь (**107**), а после длительного электролиза образуется триметилортоанизоат (**108**). Реакция протекает так же, как в случае *п*-метокситолуола [74], при этом происходит замещение в боковой цепи, подобное ранее описанному ацетамидированию боковой цепи соединения (**20**) [6].



(16.46)

16.2.2. Алифатические спирты и альдегиды

Спирты, как и фенолы, — соединения, способные отдавать протон, поэтому их поведение также зависит от относительного содержания ROH и RO^-. В условиях, когда преобладает форма

RO^-, окисление протекает до альдегидов. Одноэлектронный перенос с образованием нейтрального радикала, его диспропорционирование, сопровождающееся отрывом атома водорода, — вот вероятный механизм этой реакции. Однако было замечено, что радикал $\cdot CH_2OH$ может играть важную роль в этой реакции [89—92]. В некоторых случаях адсорбированные на аноде метоксильные радикалы способны метоксилировать органический субстрат. Механизм окисления низших алифатических спиртов в апротонных растворителях был подробно исследован [93, 94]. При сравнительно низком потенциале, 1,2 В [отн. Ag/Ag$^+$ (0,01 моль/л)] были получены соответствующие ацетали, которые, вероятно, генерируются при взаимодействии $(RCHOH)^+$ с молекулой исходного спирта; образующийся первоначально полуацеталь далее обычным образом превращается в ацеталь (уравнение 16.47). Однако в случае пропанола может быть выделен не только 1,1-дипропоксипропан, но и 1,1-дипропоксиметан, что указывает на разрыв алифатической цепи в процессе реакции. Окисление при более положительном потенциале, +2,5 В [отн. Ag/Ag$^+$ (0,01 моль/л)] приводит к смеси альдегида, кислоты и сложного эфира. Эфир, по-видимому, образуется при реакции кислоты с неокисленным исходным соединением; эта реакция катализируется протонами, выделяющимися на первой стадии электрохимической реакции. Выходы образующихся продуктов зависят от природы исходного вещества, и в настоящее время нельзя дать общего вывода о закономерностях распределения продуктов в реакционной смеси (подробнее см. обзоры [92, 95]).

$$RCH_2OH \xrightarrow[-H^+]{-2e} (RCHOH)^+ \xrightarrow[-H^+]{RCH_2OH} \underset{\displaystyle OCH_2R}{\overset{\displaystyle |}{RCHOH}} \xrightarrow[-H_2O]{RCH_2OH} RCH(OCH_2R)_2 \qquad (16.47)$$

В водных растворах реакции осложнены адсорбцией и участием образующихся на электроде оксидов, вследствие чего механизм процесса зависит от электродного потенциала. Находящиеся в растворе анионы ингибируют окисление, как это было показано при окислении метанола в серной кислоте [96]. В настоящее время еще нет единого мнения относительно природы адсорбированных частиц. Подробности этой дискуссии не рассматриваются в данной главе. Полезную информацию по этой проблеме содержит работа [92] и более поздние исследования [96а—96в]. Далее в основном будет рассмотрена возможность применения этих реакций в синтезе.

Исследования проводили преимущественно на электродах, образующих поверхностные оксиды. Наиболее подходящим анодом оказался никель (при использовании в щелочном электролите) [97—99]. Проверена также возможность использования таких металлов, как кобальт, серебро и медь [100—102]. Первичная электродная реакция на никелевом аноде протекает, вероятно, согласно уравнению (16.48), далее следует стадия химического окисления органического субстрата под действием NiO(OH) и регенерация $Ni(OH)_2$ [102а]. Химическое окисление является скоростьопределяющей стадией. Такие реакции протекают очень гладко с выходом 80—90 %. Результаты окисления первичных спиртов до карбоновых кислот, полученные рассмотренным методом, приведены в табл. 16.3.

Таблица 16.3. Окисление первичных алифатических спиртов на аноде из гидроксида никеля в различных условиях [103]:

I — 1 *M* NaOH (водн.), 25 °C, 4 А; II — *трет*-BuOH—H_2O (1 : 1), 0,18 *M* KOH, 25 °C, 0,6 А; III — 1 *M* NaOH (водн.), 70 °C, 4 А

Исходный спирт	Выход кислоты[a], %			Исходный спирт	Выход кислоты[a], %		
	I	II	III		I	II	III
Бутанол	74 (2)	92 (15)	82 (2)	Октадеканол	—	—	77 (8)
Гексанол	64 (5)	91 (15)	—	2-Этилгексанол	31 (5)	—	76 (7)
Октанол	65 (6)	49 (20)	89 (4)	Гексен-3-ол	22 (4)	—	—
Нонанол	26 (5)	13 (22)	89 (7)	Гептен-4-ол	82 (4)	—	—
Деканол	27 (4)	12 (66)	87 (7)	Нонен-4-ол	—	—	68 (8)

[a] В скобках приведена продолжительность электролиза, ч.

$$Ni(OH)_2 + 2^-OH \xrightarrow{-e} NiO(OH) + H_2O \qquad (16.48)$$

Низшие вторичные спирты можно количественно превратить в кетоны электролизом на платиновом аноде в водном растворе хлорной кислоты [104—105]. Этиленгликоль подвергается ступенчатому окислению до гликолевой или щавелевой кислот. В процессе окисления как на платине [106, 107], так на золоте [108] участвуют адсорбированные частицы и поверхностные оксиды. Используя электролиз при контролируемом потенциале, можно селективно окислить глицерин до дигидроксиацетона, гидроксипировинной или мезоксалевой кислот [106].

Алифатические альдегиды и α-оксоальдегиды окисляются до карбоновых кислот. Полагают [109, 110], что электрохимически активными частицами являются анион и моногидрат. В этом случае электрод также химически не инертен, и наблюдается взаимодействие между оксидами или частицами ртути и адсорбированными анионами.

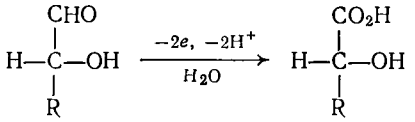
Реакции непрямого окисления спиртов (например, с помощью I^+) рассмотрены в гл. 26.

16.2.3. Углеводы

Изучению анодного окисления углеводов посвящено большое число работ, причем особое внимание уделено альдозам. Одним из направлений исследований является возможность использования этих веществ в топливных элементах [111]. Большой интерес представляют исследования возможного применения глюкозы в имплантируемых топливных элементах [112—114]. Окис-

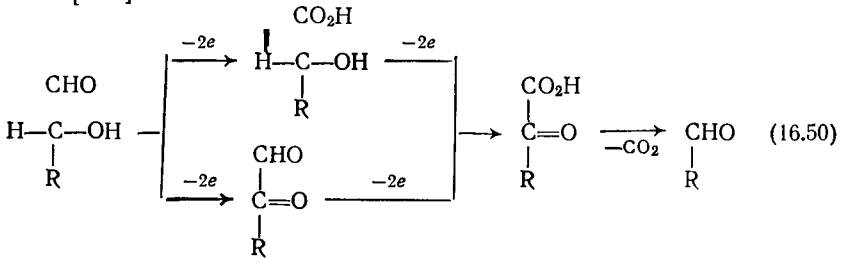
ление глюкозы изучали также в условиях, имитирующих физиологические условия живого организма, с целью определения *in vivo* уровня содержания сахара в крови мозга [115—116б].

Альдозы при окислении превращаются в соответствующие альдоновые кислоты (уравнение 16.49) с выходами 60—100 % [95].



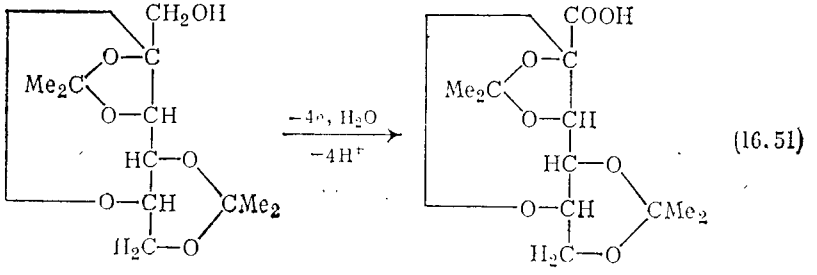
(16.49)

Исследован механизм окисления глюкозы на платине [117, 117а]. Окисление происходит в адсорбированном состоянии при 1,0—1,5 В (отн. НВЭ) путем взаимодействия с оксидами платины; первичным продуктом является, вероятно, глюконо-δ-лактон. В этом случае прямого окисления до глюконовой кислоты скорее всего не происходит, так как было обнаружено, что эта кислота ингибирует электродную реакцию. При более положительных потенциалах альдозы расщепляются до пентоз. Процесс описан схемой (16.50), хотя обнаружить промежуточно образующуюся альдоновую кислоту не удалось. Эта реакция может быть использована для получения пентоз — *D*-арабинозы и *D*-треозы, однако она реализована лишь в полумикроколичествах [118].



(16.50)

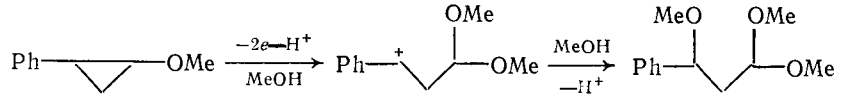
Было изучено окисление спиртов на никелевых электродах [99]. Ди-*O*-изопропилиден-*L*-ксилогексулозоновая кислота, являющаяся исходным соединением для получения *L*-аскорбиновой кислоты, была получена окислением 2,3;4,6-ди-*O*-изопропилиден-*L*-сорбозы с выходом более 90 % (уравнение 16.51). Наличие изопропилиденовой защитной группировки предотвращает протекание дальнейших нежелательных реакций.



(16.51)

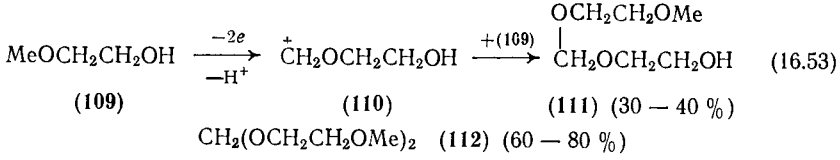
16.2.4. Алифатические простые эфиры

Алифатические простые эфиры окисляются с трудом, поэтому примеров удачно проведенных реакций окисления очень мало. Применение в синтезе нашла реакция окисления виниловых эфиров [119]; при этом первоначально образуются катион-радикалы, которые затем димеризуются, образуя дикатион; дикатион далее подвергается нуклеофильной атаке (например, метанолом). (Эти реакции обсуждаются в гл. 21.) Алифатические простые эфиры при окислении в присутствии спирта алкоксилируются в α-положение [120]. Очевидно, это непрямой процесс; электрохимически активными частицами в нем, вероятно, являются анионы электролита фона. Положительный результат дает использование MeO^- и NO_3^- в метаноле, в присутствии ClO_4^- реакция не идет в нужном направлении. В том случае, когда алкоксигруппа присоединена к циклопропановому кольцу, окисление протекает через стадию раскрытия этого кольца (уравнение 16.52) [121].



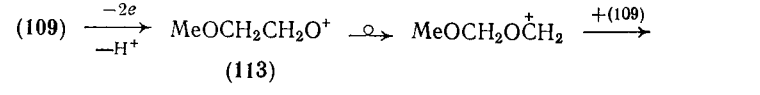
(16.52)

Исследовано анодное окисление 2-метоксиэтанола (**109**) в ацетонитриле [122] (уравнение 16.53). Взаимодействие (**109**) с катионом (**110**) дает соединение (**111**), однако в присутствии кислоты (H_2SO_4) основным продуктом является соединение (**112**).

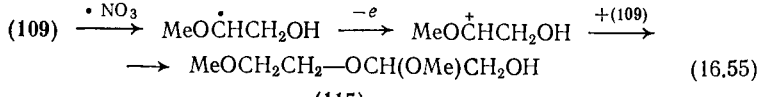


(16.53)

При окислении 2-метоксиэтанола образуется также небольшое количество соединения (**114**); при этом, по-видимому, сначала образуется катион (**113**), который затем подвергается перегруппировке, а образовавшийся катион взаимодействует с исходным соединением (уравнение 16.54).



(16.54)



(16.55)

В присутствии нитрат-иона можно выделить соединение (115). Возможный путь его образования — отрыв водорода радикалом $\cdot NO_3$, поскольку реакцию можно вести при потенциалах, где соединение (109) еще не окисляется.

Библиографический список

1. F. J. Vermillion and I. A. Pearl, J. Electrochem. Soc., *111*, 1392 (1964).
2. V. D. Parker and A. Ronlan, J. Electroanal. Chem., *30*, 502 (1971).
3. F. W. Steuber and K. Dimroth, Chem. Ber., *99*. 258 (1966).
4. A. B. Suttie, Tetrahedron Lett., 953 (1969).
5. A. Ronlán, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Vol. 11, Dekker, New York, 1978, p. 242.
6. A. Ronlán and V. D. Parker, J. Chem. Soc. C, 3214 (1971).
7. K. Dimroth, W. Umbach, and H. Thomas, Chem. Ber., *100*, 132 (1967).
8. A. Ronlán, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1643 (1971).
9. E. J. Land, G. Porter, and E. Strachan. Trans. Faraday Soc., *57*, 1885 (1961).
10. O. Hammerich, V. D. Parker, and A. Ronlán, Acta Chem. Scand., *B30*, 89 (1976).
11. U. Svanholm, K. Bechgaard, and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *96* 2409 (1974).
12. A. Nilsson, U. Palmquist, V. D. Parker, and A. Ronlán, ibid., *97*, 3540 (1975).
13. B. Speiser and A. Rieker, J. Chem. Res. (S), 314; (M), 3601 (1977).

13a. B. Speiser and A. Rieker, J. Electroanal. Chem., *102*, 373 (1979).

14. J. A. Richards, P. E. Whitson, and D. E. Evans, ibid., *63*, 311 (1975).
15. В. Д. Походенко, Е. П. Платонова.//Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 789.
16. Е. П. Платонова, В. Д. Походенко. Там же. 1976. Т. 12. С. 1644.
17. R. S. Nicholson and I. Shain, Anal. Chem., *36*, 706 (1964).
18. F. P. Bub, K. Wisser, W. J. Lorenz, and W. Heimann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 823 (1973).
19. D. Laser and M. Ariel, J. Electroanal. Chem., *35*, 405 (1972).
20. O.-P. Saijonmaa, G. Sundholm, and F. Sundholm, Finn. Chem. Lett., 69 (1974).

20a. L. Papouchado, R. W. Sandford, G. Petrie, and R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., *65*, 275 (1975).

21. A. Nilsson, A. Ronlán, and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2337 (1973).
22. A. Nilsson, U. Palmquist, T. Pettersson, and A. Ronlán, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 696 (1978).

22a. B. Speiser and A. Rieker, J. Electroanal. Chem., *110*, 231 (1980).

23. A. Rieker, E.-L. Dreher, H. Geisel, and M. H. Khalifa, Synthesis, 851 (1978).
24. G. Popp and N. C. Reitz, J. Org. Chem., *37*, 3646 (1972).
25. F. Fichter and M. Rinderspacher, Helv. Chim. Acta, *10*, 102 (1927).
26. N. Nickel, H. Mauser, and U. Hezel, Z. Phys. Chem., *154*, 196 (1967).
27. J. A. Richards and D. E. Evans, J. Electroanal. Chem., *81*, 171 (1977).
28. E. J. Land and G. Porter, Trans. Faraday Soc., *59*, 2016 (1963).
29. G. L. Gupta, Curr. Sci. (India), *33*, 680 (1964).
30. V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Sommun., 716 (1969).
31. B. R. Eggins, ibid., 1267 (1969).
32. V. D. Parker and L. Eberson, ibid., 1289 (1970).
33. B. R. Eggins, ibid., 427 (1972).
34. B. R. Eggins and J. Q. Chambers, ibid., 232 (1969).
35. B. R. Eggins and J. Q. Chambers, J. Electrochem. Soc., *117*, 186 (1970).
36. V. D. Parker, Electrochim. Acta, *18*, 519 (1973).
37. O. Hammerich and V. D. Parker, unpublished results.
38. H. Lund, Elektrodereaktioner i Organisk Polarografi og Voltammetri, Aarhus Universitet, 1961, p. 137.

39. W. R. Turner and P. J. Elving, J. Electrochem. Soc., *112*, 1215 (1965).
40. L. Papouchado, G. Petrie, J. H. Sharp, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *90*, 5620 (1968).
41. L. Papouchado, G. Petrie, and R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., *38*, 389 (1972).

41a. M. D. Ryan, A. Yueh, and W.-Y. Chen, J. Electrochem. Soc., *127*, 1489 (1980).

42. M. D. Hawley, S. V. Tatawawadi, S. Piekarski, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *89*, 447 (1967).
43. A. Nilsson, A. Ronlán, and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 1107 (1975).
44. D. W. Leedy, J. Electroanal. Chem., *45*, 467 (1973).
45. M. Iguchi, A. Nishiyama, Y. Terada, and S. Yamamura, Chem. Lett., 451 (1978).
46. M. Iguchi, A. Nishiyama, Y. Terada, and S. Yamamura, Tetrahedron Lett., 4511 (1977).
47. M. Iguchi, A. Nishiyama, M. Hara, Y. Terada, and S. Yamamura, Chem. Lett., 1015 (1978).
48. M. D. Hawley and R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., *8*, 163 (1964).
49. L. Papouchado, J. Bacon, and R. N. Adams, ibid., *24*, App. 1 (1970).
50. M. Petek, S. Bruckenstein, B. Feinberg, and R. N. Adams, ibid., *42*, 397 (1973).
51. W. E. Britton and C. Steelink, Tetrahedron Lett., 2873 (1974).
52. V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *91*, 5380 (1969).
53. M. F. Marcus and M. D. Hawley, Biochim. Biophys. Acta, *201*, 1 (1970).
54. M. F. Marcus and M. D. Hawley, J. Org. Chem., *35*, 2185 (1970).
55. C. A. Chambers and J. Q. Chambers, J. Am. Chem. Soc., *88*, 2922 (1966).
56. E. P. Meier, J. Q. Chambers, C. A. Chambers, B. R. Eggins, and C.-S. Liao, J. Electroanal. Chem., *33*, 409 (1971).
57. B. R. Eggins and R. Harwood, ibid., *83*, 347 (1977).
58. O. Hammerich, Thesis, University of Copenhagen, 1973.
59. O. Hammerich and V. D. Parker, Electrochim. Acta, *18*, 537 (1973).
60. A. Ronlán, J. Coleman, O. Hammerich, and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *96*, 845 (1974).
61. K. Bechgaard and V. D. Parker, ibid., *94*, 4749 (1972).
62. A. Ronlán and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., *33* (1974).
63. A. J. Bard and J. Phelps, J. Electroanal. Chem., *25*, App. 2 (1970).
64. U. Svanholm, B. Svensmark Jensen, and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 907 (1974).
65. J. Phelps and A. J. Bard, J. Electroanal. Chem., *68*, 313 (1976).
66. M. Sainsbury, J. Chem. Soc. C, 2888 (1971).
67. V. D. Parker and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 451 (1969).
68. B. Belleau and N. L. Weinberg, J. Am. Chem. Soc., *85*, 2525 (1963).
69. N. L. Weinberg and B. Belleau, Tetrahedron, *29*, 279 (1973).

69a. P. Margaretha and P. Tissot, Org. Synth., *57*, 92, (1977).

69б. P. Margaretha and P. Tissot, Helv. Chim. Acta, *58*, 933 (1975).

69в. E. Konz and R. Pistorius, Synthesis, 603 (1979).

69г. E.-T. Groebel, E. Konz, H. Millauer, and R. Pistorius, Synthesis, 605 (1979).

69д. M. J. Manning, P. W. Raynolds, and J. S. Swenton, J. Am. Chem. Soc., *98*, 5008 (1976).

69е. D. R. Henton, R. L. McCreery, and J. S. Swenton, J. Org. Chem., *45*, 369 (1980).

69ж. M. G. Dolson, D. K. Jackson, and J. S. Swenton, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 327 (1979).

70. D. R. Henton, B. L. Chenard, and J. S. Swenton, ibid., 326 (1979).
71. R. Couture and B. Belleau, Can. J. Chem., *50*, 3424 (1972).
72. B. Belleau and Y. K. Au-Young, ibid., *47*, 2117 (1969).
73. M.-A. Michel, P. Martigny, and J. Simonet, Tetrahedron Lett., 3143 (1975).

74. A. Nilsson, U. Palmquist, T. Patterson, and A. Ronlán, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 708 (1978).
75. V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 610 (1969).
75a. R. F. Stewart and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *102*, 4999 (1980).
76. E. P. Meier and J. Q. Chambers, J. Electroanal. Chem., *25*, 435 (1970).
77. J. H. P. Utley and G. B. Yates, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 473 (1973).
78. V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *24*, 3151, 3162 (1970).
79. V. D. Parker and L. Eberson, Tetrahedron Lett., 1762 (1972).
80. H. Lund, Acta Chem. Scand., *11*, 491 (1957).
81. O. R. Brown, S. Chandra, and J. A. Harrison, J. Electroanal. Chem., *34*, 505 (1972).
82. O. R. Brown, S. Chandra, and J. A. Harrison, ibid., *38*, 185 (1972).
83. E. A. Mayeda, L. L. Miller, and J. F. Wolf, J. Am. Chem. Soc., *94*, 6812 (1972).
84. E. A. Mayeda, ibid., *97*, 4012 (1975).
84a. W. J. Bover and P. Zuman, J. Electrochem. Soc., *122*, 368 (1975).
85. W. Kemula, Z. R. Grabowski, and M. Kalinowski, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 3306 (1960).
86. C. Steelink and W. E. Britton, Tetrahedron Lett., 2869 (1974).
87. R. Lines and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 803 (1977).
87a. J. W. Boyd, P. W. Schmalzl, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *102*, 3856 (1980).
88. B. Wladislaw and H. Viertler, J. Chem. Soc. C, 576 (1968).
89. C. Iwakura, T. Hayashi, S. Kikkawa, and H. Tamura, Electrochim. Acta, *17*, 1085 (1972).
90. K. Sasaki, H. Urata, K. Unegama, and S. Nagaura, ibid., *12*, 137 (1967).
91. T. Inoue, K. Koyama, T. Matsuoka, and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *40*, 162 (1967).
92. G. Sundholm, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Vol. 11, Dekker, New York, 1978, p. 207.
93. G. Sundholm, Acta Chem. Scand., *25*, 3188 (1971).
94. G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., *31*, 265 (1971).
95. N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, Chem. Rev., *68*, 449 (1968).
96. B. Belanger, Can. J. Chem., *50*, 1891 (1972).
96a. M. Beltowska-Brzezinska and W. Vielstich, Electrochim. Acta. *22*, 1313 (1977).
96б. N. A. Hampson, M. J. Willars, and B. D. McNichol, J. Chem. Soc., Faraday Trans.. 1, *75*, 2535 (1979).
96в. L. D. Burke and O. J. Murphy, J. Electroanal. Chem., *101*, 351 (1979).
97. G. Vértes, G. Horanyi, and F. Nagy, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *68*, 217 (1971).
98. G. Vértes, G. Horanyi, and F. Nagy, Croat. Chem. Acta, *44*, 21 (1972).
99. G. Vértes, G. Horanyi, and F. Nagy, Tetrahedron, *28*, 37 (1972).
100. M. Fleischmann, K. Korinek, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *31*, 39 (1971).
101. D. Pletcher, M. Fleischmann, and K. Korinek, ibid., *33*, 478 (1971).
102. M. Fleischmann, K. Korinek, and D. Pletcher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1396 (1972).
102a. P. M. Robertson, J. Electroanal. Chem., *111*, 97 (1980).
103. J. Kaulen and H. J. Schäfer, Synthesis, 513 (1979).
104. G. Horanyi, P. König, and I. Telcs, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *72*, 165 (1972).
105. G. Horanyi, G. Vértes, and P. König, Naturwissenschaften, *60*, 519 (1973).
106. Siemens-Schuckertwerke Aktien Gesellschaft and Varta Pertrix Union GmbH, Br. Pat. 1,051,614 (1966); Chem. Abstr., *66*, 81920 (1967).
107. A. K. Vijh, Can. J. Chem., *49*, 78 (1971).
108. W. Hauffe and J. Heitbaum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *82*, 487 (1978).

109. S. Sibille, J. Moiroux, J.-C. Morot, and S. Deycard, J. Electroanal. Chem., *88*, 105 (1978).
110. M. B. Fleury, S. Letellier, J. C. Dufresne, and J. Moiroux, ibid., *88*, 123 (1978).
111. J. O'M. Bockris, B. J. Piersma, and E. Gileadi, Electrochim. Acta, *9*, 1329 (1964).
112. M. L. B. Rao and R. F. Drake, J. Electrochem. Soc., *116*, 334 (1969).
113. S. J. Yao, A. J. Appleby, A. Geisel, H. R. Cash, and S. K. Wolfson, Nature, **224**, 921 (1969).
114. A. J. Appleby and C. van Drunen, J. Electrochem. Soc., *118*, 95 (1971).
115. L. Marincić, J. S. Soeldner, C. K. Colton, J. Giner, and S. Morris, ibid., *126*, 43 (1979).
116. H. Lerner, J. Giner, J. S. Soeldner, and C. K. Colton, ibid., *126*, 237 (1979).
116a. D. A. Gough, F. L. Anderson, J. Giner, C. K. Colton, and J. S. Soeldner, Anal. Chem., *50*, 941 (1978).
116b. L. Marincić, J. S. Soeldner, J. Giner, and C. K. Colton, J. Electrochem. Soc., *126*, 1687 (1979).
117. E. M. Skou, Thesis, Technical University of Copenhagen, 1964.
117a. S. Ernst, J. Heitbaum, and C. H. Hamann, J. Electroanal. Chem., *100*, 173 (1979).
118. G. W. Hay and F. Smith, Can. J. Chem., *47*, 417 (1969).
119. H. J. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech., *42*, 164 (1970).
120. T. Shono and Y. Matsumara, J. Am. Chem. Soc., *91*, 2803 (1969).
121. T. Shono and Y. Matsumura, J. Org. Chem., *35*, 4157 (1970).
122. S. D. Ross, J. E. Barry, M. Finkelstein, and E. J. Rudd, J. Am. Chem. Soc., *95*, 2193 (1973).
123. C. Amatore and J. M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *86*, 227 (1978).
124. A. Bewick, J. M. Mellor, and B. S. Pons, Electrochim. Acta, *23*, 77 (1978).
125. V. D. Parker, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Vol. 11, Dekker, New York, 1978, p. 276.

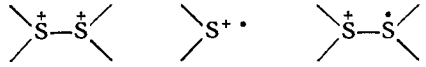
ГЛАВА 17. **ОКИСЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Б. Свенсмарк

Неводные растворители, которые в последнее десятилетие стали широко применять для электрохимических исследований, оказались весьма удобными для изучения реакций анодного окисления серосодержащих соединений. В результате открылась возможность не только разработать новые методы синтеза, но и получить значительно более подробные сведения о механизме этих процессов.

Большинство известных реакций серосодержащих соединений характерны и для самого атома серы: анодное окисление приводит к продуктам, образующимся либо в результате локального окисления серосодержащей группы (сульфид → сульфоксид → сульфон), либо в результате образования связи S—S. Последняя реакция часто протекает даже в присутствии воды. Ярко выраженная тенденция к образованию димерных продуктов становится понятной, если принять во внимание необычайно

высокую стабильность дикатионов (**1**), образующихся из катион-радикалов (**2**) [1] и (**3**) [1a].



(1) (2) (3)

Электрохимическому окислению и восстановлению серосодержащих соединений посвящен обзор Чэмбера [2a], работам по анодному окислению, опубликованным до 1970 г. — обзор Свелима [2б], а электрохимии тетратиоэтиленов — обзор Чэмбера и сотр. [2в].

17.1. Сульфиды

Анодное окисление сульфидов обычно сопровождается образованием трех типов продуктов: сульфоксидов и сульфонов (уравнение 17.1), псевдодимерных сульфониевых солей (уравнение 17.2) и дисульфидов (с разрывом связи S—Alk) (уравнение 17.3).

$$RSR' \xrightarrow[H_2O]{-2e-2H^+} RSOR' \longrightarrow RSO_2R' \qquad (17.1)$$

$$2RSPh \xrightarrow{-2e-2H^+} R\overset{+}{S}(Ph)-C_6H_4SR \qquad (17.2)$$

$$2PhSR \xrightarrow[2Nu^-]{-2e} PhS-SPh + 2RNu \qquad (17.3)$$

17.1.1. Моносульфиды

Дифенилсульфиды. В смеси уксусной и хлороводородной кислот дифенилсульфиды окисляются [3] до сульфоксидов и сульфонов с выходом 82 и 97 % соответственно. В ацетонитриле образуются сульфон Ph_2SO_2 и псевдодимерная сульфониевая соль (**4**), выход которой увеличивается по мере уменьшения содержания воды в ацетонитриле [4]:

Содержание воды в MeCN, %	Соль (4), %	Ph_2SO_2, %
9	46	25
1	63	4
0	71	1

Из соли (**4**) могут быть получены различные продукты [4] (уравнение 17.4); кроме того, она может быть окислена до псевдотетрамерного трикатиона [5] (уравнение 17.5).

$$Ph_2\overset{+}{S}-C_6H_4-SPh \xrightarrow[MeCO_2H]{H_2O_2} Ph_2\overset{+}{S}-C_6H_4-SO_2Ph \xrightarrow[C_5H_5N]{PhSH} PhS-C_6H_4-SO_2Ph \quad (68\ \%)$$

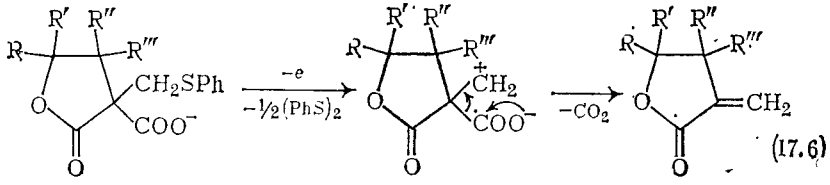
(4)

$$\xrightarrow[EtONa]{ТГФ} EtO-C_6H_4-SO_2Ph \quad (62\ \%)$$

$$(4) \xrightarrow[-H^+]{-2e} Ph_2\overset{+}{S}-C_6H_4-\overset{+}{S}(Ph)-C_6H_4-S-C_6H_4-\overset{+}{S}Ph_2 \qquad (17.5)$$

Диалкилсульфиды. В водной среде диметил- и диэтилсульфиды были окислены с хорошим выходом до сульфоксидов и сульфонов [6]. При окислении Me_2S до $MeSO_3^-$ в ацетонитриле предполагалось образование в качестве промежуточных продуктов псевдодимерных сульфониевых ионов [7]. Разрыв связей R—S при окислении диалкилсульфидов не наблюдался.

Алкиларилсульфиды. В зависимости от природы алкильной группы и содержания воды в растворителе при окислении этих сульфидов могут образоваться продукты всех трех типов (табл. 17.1). При наличии легко уходящих групп происходит расщепление связей. Уходящая группа (карбениевый ион), как правило, реагирует с водой или растворителем (ацетонитрил) с образованием спиртов или *N*-алкилацетамидов. На основе этой реакции расщепления был разработан очень удобный метод синтеза α-метилен-γ-лактонов [10] (уравнение 17.6).



(17.6)

17.1.2. Дисульфиды

Установлено, что анодное окисление дисульфидов всегда приводит к кислородсодержащим продуктам, структура которых зависит от условий окисления. В уксусной кислоте, содержащей серную кислоту, дибензилдисульфид дает тиосульфонат (выход 93 %) [11]. Окисление диэтилдисульфидов в этансульфокислоте сопровождается расщеплением связи S—S и образованием сульфокислоты (выход по току 80 %) [12]. Дифенилдисульфид в ацетонитриле, содержащем 10 % воды, окисляется до тиосульфоната (выход 80 %) [13]. Эти реакции несомненно представляют интерес, хотя в настоящее время отсутствуют какие-либо

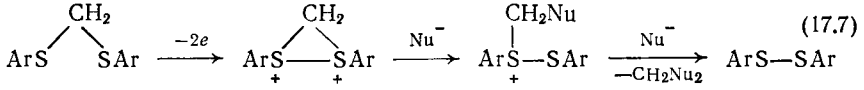
Таблица 17.1. Анодное окисление некоторых сульфидов RSPh в ацетонитриле с различным содержанием воды

R	Содержание воды в MeCN, %	Выход, %				Литература
		PhSOR	$(PhS)_2$	$Ph_2\overset{+}{S}C_6H_4SR$	RSPh	
Бензил	0,5	25	12	—	36	[9]
Бутен-3-ил	0	4	—	67	6	[8]
Метил	0,5	74	0	—	12	[9]
	0	Следы	—	60	19	[8]
Тритил	0,5	25	12	—	36	[9]
Циклогексил	0	Следы	—	57	20	[8]

систематические сведения о связи между структурой дисульфидов и характером образующихся продуктов.

17.1.3. Тиоацетали и родственные соединения

Вещества, имеющие при одном атоме две или более арилтиогруппы, превращаются в диарилдисульфиды по реакции, которую можно рассматривать как частный случай реакции расщепления связей (см. уравнение 17.3) [13—15]. Протеканию этой реакции способствует, по-видимому, такое расположение атомов серы, которое стерически благоприятно для образования связи S—S. Реакция протекает даже при содержании воды в ацетонитриле, равном 10 %, хотя в этом случае наблюдается дальнейшее окисление дисульфида до тиосульфоната. Предполагаемый механизм включает образование в качестве промежуточного продукта дикатиона (уравнение 17.7). Показано, что в эту реакцию вступают такие соединения, как $(ArS)_2CH_2$ [13, 14] (в безводном MeCN образуется ArSSAr, в MeCN + 10 % H_2O — $ArSSO_2Ar$; выходы 70—90 % [13]), $(ArS)_3CH$ и $(ArS)_4$ [13], $(ArS)_2Hg$ и $(ArS)_2CO$ [15].

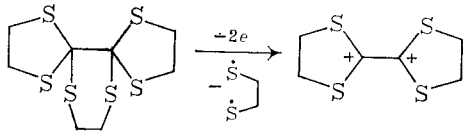


(17.7)

Предполагают, что соединения, содержащие ртуть(II), реагируют по несколько иному механизму, не включающему образование циклического дикатиона.

17.1.4. Полисульфиды

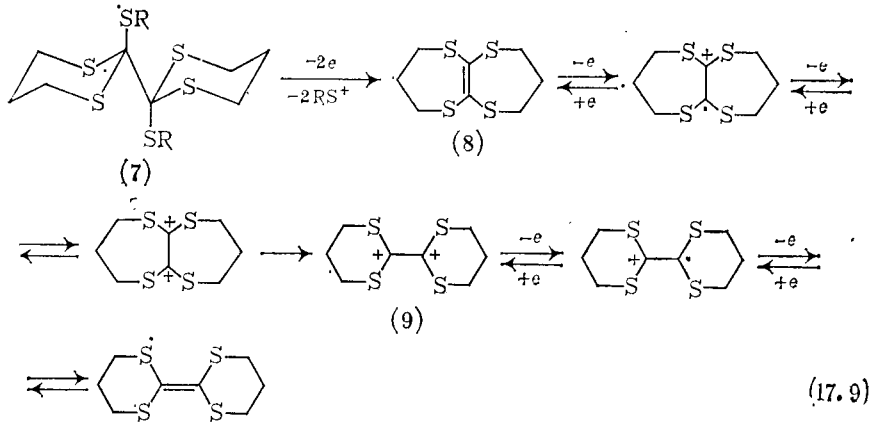
Описан ряд интересных реакций окисления полисульфидов, наиболее важной из которых является окисление триспиросоединения (5) до дикатиона экзоциклического 2,2′-битиолана (6) [16]. Распад (до катион-радикала) протекает также в условиях масс-спектрометрии, где наблюдается второй наиболее интенсивный пик с m/e 208.



(17.8)

(5)

Аналогично, соединение (7) должно давать соединение (9). Это действительно происходит при фотолизе и пиролизе, однако анодное окисление соединения (7) приводит к эндоциклическому соединению (8) [17], дальнейшее окисление которого дает ожидаемый продукт (9) [17, 18] (уравнение 17.9).



(17.9)

Аналогичная реакция может быть проведена и в случае соответствующего эндоциклического тетратиабициклодекана, окисление которого сопровождается образованием дикатиона (6) [18]. Данные циклической вольтамперометрии соединения (8) и тетратиабициклодекана свидетельствуют о том, что за время проведения эксперимента (несколько секунд) успевает произойти только перегруппировка дикатиона. Это позволяет полагать, что причиной перегруппировки является уменьшение кулоновского взаимодействия положительно заряженных атомов серы в дикатионе экзоциклического тетратиабициклоалкена по сравнению с его эндоциклическим аналогом. Различие же в результатах окисления соединений (4) и (7), по-видимому, связано с тем, что дикатион не является промежуточным продуктом при окислении соединения (7) до соединения (8). Однако детальный механизм этой реакции пока еще не ясен. Потенциалы окисления, УФ- и ЭПР-спектры катион-радикалов различных тетратиафульваленов в ацетонитриле приведены в работе [19].

17.2. Тиокарбонильные соединения

Несмотря на то что соединения, содержащие тиокарбонильные группы, относятся к самым различным классам, их окисление, как правило, приводит к димерным продуктам со связью S—S и лишь в некоторых случаях сопровождается элиминированием атома серы с образованием сульфида. Если образующийся первоначально дикатион не стабилизируется путем отщепления протона, то он может реагировать с водой, давая исходное вещество и обычное карбонильное соединение; таким образом, формально реакция окисления сводится к удалению атома серы.

17.2.1. Тиокислоты

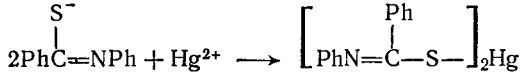
Тиокислоты не вступают в реакции, характерные для их кислородсодержащих аналогов; окисление тиокислот сопровождается образованием дисульфидов [20—22] (уравнение 17.10).

Так, окисление тиостеарата калия в водном метаноле дает дистеароилдисульфид и метилстеарат с выходами 31 и 37 % соответственно [22а]. Предполагают, что метилстеарат образуется в результате реакции дисульфида с метанолом. На платиновом электроде в ацетонитриле *n*-диэтиламинодитиобензоат натрия окисляется до дисульфида по реакции, аналогичной реакции (17.10) [22б]. Интересно, что этот дисульфид далее окисляется, образуя, по-видимому, дикатион циклического тетратиана в результате образования связи S—S. Однако в чистом виде соответствующую соль выделить не удалось.

$$2RCOS^- \xrightarrow{-2e} (RCOS—)_2 \qquad (17.10)$$

17.2.2. Тиоамиды

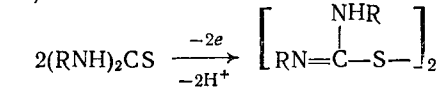
На ртутных электродах происходит непрямое окисление тиоамидов в результате реакции с катионом Hg^{2+}, образующимся на электроде [23]. Это приводит к образованию продуктов, отличных от продуктов прямого анодного окисления. В частности, при окислении тиобензамида образуются бензонитрил и HgS, а при окислении тиобензанилида — димерный продукт, содержащий ртуть(II) (уравнение 17.11).



$$2PhC(S^-)=NPh + Hg^{2+} \longrightarrow [PhN=C(Ph)—S—]_2Hg \qquad (17.11)$$

17.2.3. Тиомочевины

Анодное окисление тиомочевин в водных растворах сопровождается димеризацией и отщеплением протонов с образованием соответствующих формамидиндисульфидов [3, 6, 24, 25] (уравнение 17.12).

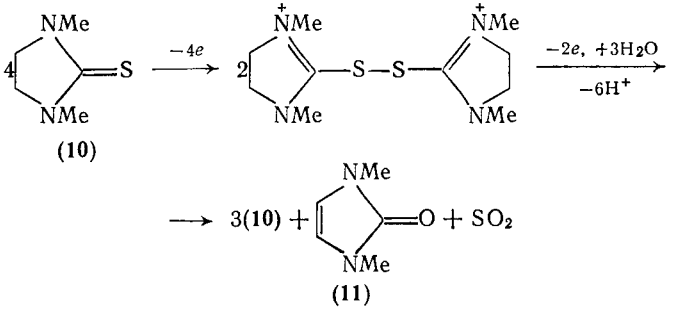


$$2(RNH)_2CS \xrightarrow[-2H^+]{-2e} [RN=C(NHR)—S—]_2 \qquad (17.12)$$

Попытки выделить дикатион тиомочевины при анодном окислении в безводном ацетонитриле закончились неудачей [26], но данные кулонометрии и вольтамперометрии свидетельствуют о том, что в неводных растворах он должен являться основным продуктом.

17.2.4. Гетероциклические тиокарбонильные соединения

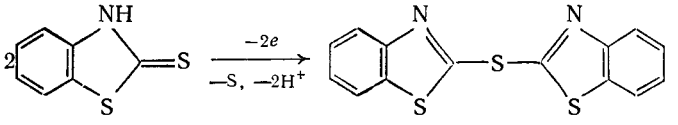
В водных средах шестиэлектронный процесс окисления циклического тиона (**10**) приводит [27] к его кислородсодержащему аналогу (**11**) [27]. На основании данных вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде с кольцом было сделано предположение об образовании промежуточного дикатиона дисульфида (уравнение 17.13). Дальнейшие превращения отщепляющегося атома серы зависят от потенциала электрода. При низких потенциалах происходит образование элементной серы.



$$4\,(10) \xrightarrow{-4e} 2 \xrightarrow{-2e,\ +3H_2O,\ -6H^+} 3(10) + (11) + SO_2 \qquad (17.13)$$

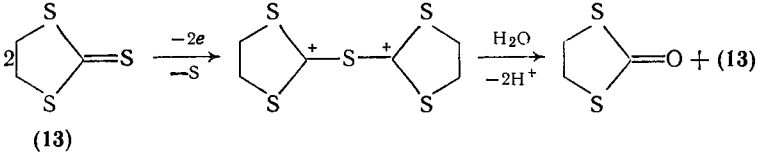
(**10**) (**11**)

В неводных растворителях для соединения относительно близкой структуры был предложен другой механизм [28, 29] (уравнение 17.14). Экспериментально определенное число электронов, участвующих в этом процессе (уравнение 17.14), составляет 0,5, что свидетельствует о наличии реакции катион-радикала с исходным соединением, в то же время вольтамперометрическими методами фиксируется лишь образование дикатиона. Поскольку конечный продукт в обоих случаях один и тот же, возникают определенные сомнения, действительно ли окисление соединений (**10**), (**12**) и (**13**) протекает по различным механизмам.



$$2\,(12) \xrightarrow[-S,\ -2H^+]{-2e} \qquad (17.14)$$

(**12**)



$$2\,(13) \xrightarrow{-2e,\ -S} \xrightarrow[-2H^+]{H_2O} (13) \qquad (17.15)$$

(**13**)

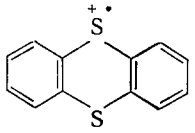
17.2.5. Дитиокарбонаты

Анодное окисление этилдитиокарбоната, как и следовало ожидать, дает димерный продукт. Кроме того, в зависимости от материала электрода возможно образование дитиокарбонатов металлов. Так, выходы димера на аноде из платины, золота, меди, сульфида свинца и свинца составляют [29б] соответственно 100, 98, 90, 50 и 0 %.

17.3. Гетероциклические системы

Общий механизм реакций катион-радикалов ароматических соединений с нуклеофилами в неводных средах в начале 70-х

годов служил предметом широкой дискуссии. Одним из центральных объектов этой дискуссии являлся катион-радикал тиантрена $Th^{+\bullet}$ (**14**).



(14)

17.3.1. Гетероароматические соединения

Поскольку реакция катион-радикала $Th^{+\bullet}$ с нуклеофилами имеет второй порядок по $Th^{+\bullet}$ и скорость ее обратно пропорциональна концентрации исходного тиантрена, то некоторые исследователи [30—32] полагали, что механизм этой реакции включает стадию диспропорционирования (уравнение 17.16). Из-за нестабильности дикатиона Th^{2+} $K_{диспр}$ определить не удалось.

$$2Th^{+\bullet} \underset{k_{обр}}{\overset{k_{пр}}{\rightleftharpoons}} Th^{2+} + Th \qquad K_{диспр} = k_{пр}/k_{обр} \qquad (17.16)$$

$$Th^{2+} + Nu \longrightarrow \text{Продукты} \qquad (17.17)$$

Этот механизм был подвергнут критике Паркером и сотр. [1б, 33—37], которыми на примере электрохимического гидроксилирования впервые удалось показать [34], что механизм, предусматривающий диспропорционирование, не согласуется с наблюдаемой зависимостью скорости реакции от потенциала. Впоследствии благодаря тому, что были определены обратимые окислительно-восстановительные потенциалы процесса окисления катион-радикала тиантрена до дикатиона [35, 36], был решен и основной вопрос дискуссии, так как теперь оказалось возможным рассчитать истинную константу равновесия реакции диспропорционирования. Полученное значение было приблизительно в 10^4 раз меньше значения, необходимого для механизма, включающего диспропорционирование, и, следовательно, этот механизм мог быть исключен из рассмотрения. Для стабилизации катион-радикала и дикатиона тиантрена были использованы [36] следующие приемы: введение в растворитель ангидрида трифторуксусной кислоты для связывания всех нуклеофильных примесей, особенно воды, и 2) использование активированного нейтрального оксида алюминия для адсорбции полярных примесей. Поскольку указанные методы могут быть применены и в случае многих других соединений, то они имеют большое значение для современной электрохимии. Первый метод позволяет получить стабильные растворы катион-радикалов, которые можно использовать для проведения реакций и исследования гомогенной кинетики. Второй метод был с успехом применен в случае анион-радикалов и дианионов [37]. Именно благодаря использованию обоих этих методов удалось предложить [1б]

механизм реакции катион-радикала (**14**) с анизолом AnH (уравнение 17.18). Этот механизм довольно близок к «полурегенерационному» механизму [38] и находится в согласии со всеми экспериментальными данными, свидетельствующими об участии $Th^{+\bullet}$ в реакции второго порядка. При очень низких концентрациях $Th^{+\bullet}$ основной становится реакция первого порядка (уравнение 17.19) [1б].

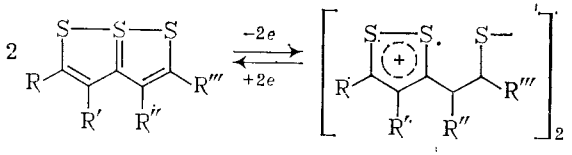
$$Th^{+\bullet} + AnH \longrightarrow (Th{-}AnH)^{+\bullet} \xrightarrow[-Th]{+Th^{+\bullet}} (Th{-}AnH)^{2+} \longrightarrow (Th{-}An)^{+} + H^{+} \qquad (17.18)$$

$$(Th{-}AnH)^{+\bullet} \rightleftharpoons Th + AnH^{+\bullet} \qquad (17.19)$$

Последующее изучение окисления серосодержащих соединений подтвердило тот факт, что хотя в деталях соответствующие механизмы могут отличаться, но на первой стадии катион-радикалы непосредственно взаимодействуют с нуклеофилом, а образующийся при этом комплекс окисляется второй катион-радикальной частицей. По такому механизму протекает окисление тиантрена [39], феноксантина [40], хлорпромазина [41]. В присутствии воды во всех перечисленных случаях происходит только окисление серосодержащей группировки до соответствующего сульфоксида. При окислении в растворителях, не содержащих нуклеофильных агентов, удается выделить соли катион-радикалов; так, при окислении в трифторуксусной кислоте получены трифторацетаты [42]. Необходимо помнить, что при более высоких концентрациях происходит димеризация катион-радикалов тиантренов [1б, 43]. В ацетонитриле константа ассоциации для этой реакции равна $1{,}46 \cdot 10^3$ моль$^{-1}$ [1б].

17.3.2. Тритиапенталены и 1,2-дитиолы

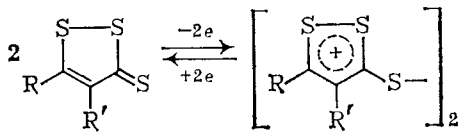
Тритиапенталены. По данным вольтамперометрии, УФ-спектроскопии в видимой области и спектроскопии ЭПР анодное окисление тритиапенталенов в неводных растворителях [44] также сопровождается образованием димерных дикатионов. Кулонометрическое восстановление такого дикатиона дает исходный тритиапентален с выходом 86—100 % (уравнение 17.20). Рассматриваемый дикатион довольно стабилен благодаря наличию двух ароматических систем.



(17.20)

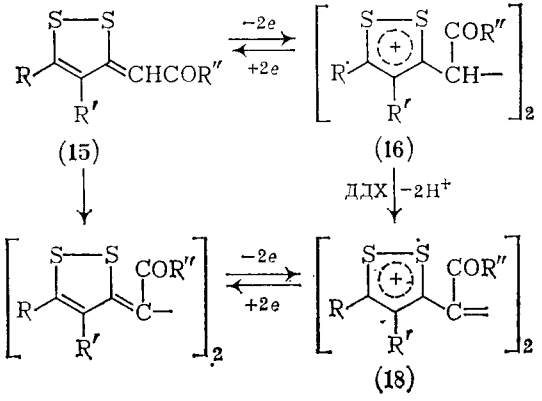
1,2-Дитиолтионы-3. Соединения этого класса при анодном окислении также дают димерные дикатионы. Поскольку при этом происходит образование ароматических дитиолиевых систем (уравнение 17.21), то никакие последующие реакции,

характерные для других тионов (см. разд. 17.2), в данном случае не протекают. Димерный продукт, в виде соли с анионом перхлората, был выделен только для производного с R = H и R′ = = *n*-анизил. Однако данные вольтамперометрии и кулонометрии свидетельствуют о том, что аналогичная реакция наблюдается и для соединений с иными комбинациями заместителей (H, Ph и анизил) [45].



(17.21)

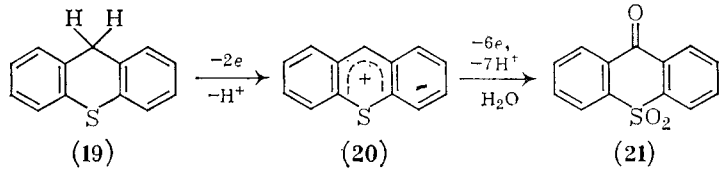
α-(1,2-Дитиолилиден-3)ацетофеноны. Как и в предыдущих случаях, основной реакцией катион-радикалов, генерируемых при окислении соединения (**15**) в неводных средах [46а], является димеризация с образованием стабильных дикатионов (**16**) (уравнение 17.22). В тех случаях, когда R′ = H, имеет место частичное депротонирование, приводящее в условиях препаративного электролиза к смеси продуктов (**16**) и (**17**). Если же R′ = арил, то единственным продуктом электролиза является дикатион (**16**). Для увеличения выхода соединения (**17**) соединение (**16**) окисляли, действуя 2,3-дихлор-5,5-дицианобензохиноном-1,4 (ДДХ), до сопряженного дикатиона (**18**) и затем электрохимически восстанавливали до (**17**). Осуществить окисление (**16**) электрохимически не удается.



(17.22)

17.3.3. Тиоксантен

При окислении тиоксантена (**19**) в сухом ацетонитриле после удаления двух электронов и отщепления одного протона образуется [46б] очень стабильный тиоксантилиевый ион (**20**). Из-за наличия стадии депротонирования реакция необратима, и электрохимическое восстановление катиона приводит к димеру — битиоксантилу. Вследствие существования стерического взаимодействия между кольцами электрохимическое поведение битиоксантила и родственного ему битиоксантилена представляет несомненный интерес, однако эти вопросы выходят за рамки данной главы. При очень высоких потенциалах катион (**20**) может окисляться с образованием 9-оксотиоксантендиоксида-10,10 (**21**) даже в «безводном» ацетонитриле.



(17.23)

В водном ацетонитриле катион (**20**) реагирует с водой, давая спирт (**22**), который может быть окислен последовательно до тиоксантона (**23**), 9-оксотиоксантеноксида-10 (**24**) и, наконец, до соединения (**21**). Необходимо отметить, что соединение (**24**) трудно получить какими-либо другими методами, так как обычно окисление приводит непосредственно к соединению (**21**). Единственным продуктом, который нельзя выделить при проведении процесса в водном ацетонитриле, является спирт (**22**), так как он окисляется легче, чем исходное соединение.

17.4. Другие соединения

С целью выяснения возможности получения димерного дифенилдисульфона было изучено [47] анодное окисление бензолсульфинат-аниона $PhSO_2^-$ в неводных растворителях. Однако на платиновом электроде выход димера не превышал 10—20 %. При проведении электролиза на ртутном электроде в диметилформамиде с практически количественным выходом был получен бензолсульфинат ртути(II).

Указанная реакция имеет, по-видимому, довольно общий характер (см. также разд. 17.2.2). Анодное окисление арилтиолов или арилтиолятов на ртутных электродах также приводит к ртутьорганическому соединению $Hg(SAr)_2$ [15]. В то же время продуктами окисления ArSH или ArS^- на электродах из других материалов являются обычно дисульфиды [15]. Дисульфиды могут вступать в неэлектрохимическую реакцию со ртутью с

образованием соединений ртути(II). При более высоких потенциалах эти соединения могут быть вновь окислены до дисульфидов на платиновом или стеклоуглеродном электроде (см. разд. 17.1.3); таким образом, суммарный процесс можно рассматривать как окисление Hg до Hg^{2+}.

В заключение следует упомянуть, что окисление тиоцианат- и селеноцианат-ионов в ацетонитриле [48] сопровождается образованием димеров $(SCN)_2$ и $(SeCN)_2$. Выходы продуктов тиоцианирования или селеноцианирования ряда аминобензолов и фенолов с использованием указанных димеров составляли 55—78 %.

Библиографический список

1. (а) W. K. Musker, T. L. Wolford, and P. B. Roush, J. Am. Chem. Soc., *100*, 6416 (1978); (б) U. Svanholm, O. Hammerich, and V. D. Parker, ibid., *97*, 101 (1975).
2. (а) J. Q. Chambers, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Dekker, New York, 1978, p. 329; (б) A. Swelim, A. I. A. Khodair, and F. El-Sheikh, Int. J. Sulfur Chem., Part B, *6*, 195 (1971); (в) J. Q. Chambers, R. M. Harnden, and N. D. Canfield, in *Characterization of Solutes in Nonaqueous Solvents* (G. Mamantov, ed.), Plenum, New York, 1978, p. 155.
3. F. Fichter and F. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *47*, 1526 (1914).
4. K. Uneyama and S. Torii, J. Org. Chem., *37*, 367 (1972).
5. F. Magno and G. Bontempelli, J. Electroanal. Chem., *36*, 389 (1972).
6. F. Fichter and W. Wenk, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *45*, 1373 (1912).
7. P. T. Cottrell and C. K. Mann. J. Electrochem. Soc., *116*, 1449 (1969).
8. S. Torii, Y. Matsuyama, K. Kawasaki, and K. Uneyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., *46*, 2912 (1973).
9. K. Uneyama and S. Torii, Tetrahedron Lett.. 329 (1971).
10. S. Torii, T. Okamoto, and T. Oida, J. Org. Chem., *43*, 2294 (1978).
11. F. Fichter and P. Sjostedt, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *43*, 3422 (1910).
12. B. K. Brown, U. S. Pat. 2,512,147 (1950); Chem. Abstr., *44*, 10556 (1950).
13. J.-G. Gourcy, G. Jeminet, and J. Simonet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 634 (1974).
14. N. D. Canfield and J. Q. Chambers, J. Electroanal. Chem., *56*, 459 (1974).
15. J. Simonet and P. Martinet, ibid., *88*, 425 (1978).
16. N. D. Canfield, J. Q. Chambers, and D. L. Coffen, ibid., *24*, App. 7 (1970).
17. P. R. Moses, R. M. Harnden, and J. Q. Chambers, ibid., *84*, 187 (1977).
18. R. M. Harnden, P. R. Moses, and J. Q. Chambers, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 11 (1977).
19. S. Hünig, G. Kiesslich, H. Quast, and D. Scheutzow, Liebigs Ann. Chem., 310 (1973).
20. N. Bunge, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *3*, 295 (1870).
21. И. М. Павлова, О. А. Сонгина//Изв. вузов. Хим. и хим. техн. 1964. Т. 77. С. 378.
22. (а) Y. Hirabayashi and T. Mazume, Bull. Chem. Soc. Jpn., *39*, 1971 (1966); (б) G. Cauquis and A. Deronzier, Chem. Soc.. Chem. Commun., 809 (1978).
23. H. Lund, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 3313 (1960).
24. J. W. Shipley and M. T. Rogers, Can. J. Res., *17B*, 147 (1939).
25. K. S. V. Santhanam and V. R. Krishnan, Z. Phys. Chem., *34*, 312 (1962).
26. A. Astruc, M. Astruc, D. Gonbeau, and G. Pfister-Guillouzo, Coll. Czech. Chem. Commun., *41*, 2737 (1976).
27. P. Bernstein and M. N. Hull, J. Electroanal. Chem., *28*, App. 1 (1970).
28. J. Q. Chambers, P. R. Moses, R. N. Shelton, and D. L. Coffen, ibid., *38*, 245 (1972).

29. (а) P. R. Moses, J. Q. Chambers, J. O. Southerland, and D. R. Williams, J. Electrochem. Soc., *122*, 608 (1975); (b) R. Woods. Aust. J. Chem., *25*, 2329 (1972).
30. H. J. Shine and Y. Murata, J. Am. Chem. Soc., *91*, 1872 (1969).
31. Y. Murata and H. J. Shine, J. Org. Chem., *34*, 3368 (1969).
32. L. S. Marcoux, J. Am. Chem. Soc., *93*, 471 (1971).
33. G. Manning, V. D. Parker and R. N. Adams, ibid., *91*, 4584 (1969).
34. V. D. Parker and L. Eberson, ibid., *92*, 7488 (1970).
35. O. Hammerich and V. D. Parker, J. Electroanal. Chem., *36*, App. 11 (1972).
36. O. Hammerich and V. D. Parker, Electrochim. Acta, *18*, 537 (1973).
37. B. S. Jensen and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *97*, 5211 (1975).
38. R. E. Sioda, J. Phys. Chem., *72*, 2322 (1968).
39. J. F. Evans and H. N. Blount, J. Org. Chem., *42*, 976 (1977).
40. M. Genies, Ph. Campos y Sansano, J. Electroanal. Chem., *85*, 351 (1977).
41. H. Y. Cheng, P. H. Sackett, and R. L. McCreery, J. Am. Chem. Soc., *100*, 962 (1978).
42. O. Hammerich, N. S. Moe, and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 156 (1972).
43. M. de Sorgo, B. Wasserman, and M. Szwarc, J. Phys. Chem., *76*, 3468 (1972).
44. C. Th. Pedersen, O. Hammerich, and V. D. Parker, J. Electroanal. Chem., *38*, 479 (1972).
45. C. Th. Pedersen and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 771 (1972).
46. (а) C. Th. Pedersen, V. D. Parker, and O. Hammerich, Acta Chem. Scand., *B30*, 478 (1976); (б) P. T. Kissinger, P. T. Holt, and C. N. Reilley, J. Electroanal. Chem., *33*, 1 (1971).
47. B. Persson, Acta Chem. Scand., *B31*, 88 (1971).
48. G. Cauquis and G. Pierre, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *272*, 609 (1971).

IV. ЭЛЕКТРОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ СОЕДИНЕНИЙ

ГЛАВА 18. ЭЛЕКТРОЛИЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Х. Лунд

В данной главе рассмотрены некоторые аспекты электролиза гетероциклических соединений. Основное внимание уделено системам, электрохимические свойства которых отличаются от электрохимических свойств соответствующих карбоциклических соединений. Более подробно данные по электролизу гетероциклических соединений рассмотрены в обзоре [1].

18.1. Электросинтез гетероциклических систем

Этот раздел посвящен электрохимическим реакциям, приводящим к образованию гетероциклической системы. Рассматриваемые реакции разделены на следующие группы: циклизация, сужение и расширение цикла.

18.1.1. Реакции циклизации

При электросинтезе гетероциклических систем пропускание тока приводит один или два реакционных центра в требуемую степень окисления. Классификация реакций циклизации может

быть осуществлена различным образом, но в дальнейшем мы будем рассматривать их, исходя из типа образующейся связи.

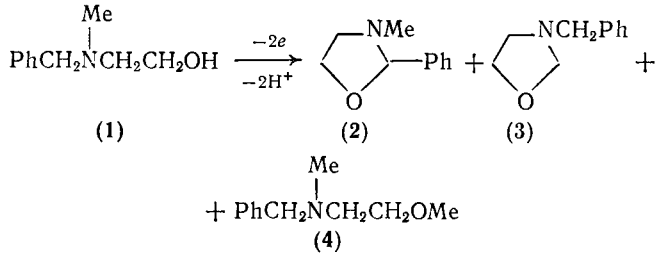
Чаще всего реакция циклизации протекает либо путем атаки электрохимически генерированного нуклеофила (спирт, гидроксиламин, амин, гидразин) на электрофильный центр (уже имеющуюся или потенциальную карбонильную группу, цианогруппу, нитро- или нитрозогруппу), либо путем реакции между нуклеофилом (например, гидрокси- или аминогруппой, карбоксилат-ионом) и электрохимически генерированным электрофильным центром (например, нитрозогруппа, карбениевый ион) или путем радикального (в том числе и ион-радикального) сочетания. Возникновение нуклеофильного центра происходит, как правило, в результате восстановления, тогда как образование электрофильного центра во многих случаях является результатом окисления. Радикальные центры могут возникать в результате как анодных, так и катодных процессов.

(1) Образование связей углерод — кислород

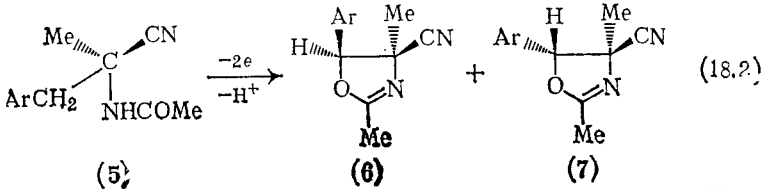
Гидроксигруппа в качестве нуклеофила. При электрохимическом восстановлении фталевой кислоты и *о*-карбоксифенилкетонов до соответствующих фталидов происходит образование гидроксигруппы, участвующей в реакции замыкания кольца. В качестве примера можно привести восстановление [2] о-бензоил-*N*,*N*-диэтилтензамида до 3-фенилфталида и его димера.

Восстановление 1-ацетилнафталина [3] и некоторых α,β-незамещенных карбонильных соединений [4—6] сопровождается образованием производных тетрагидрофурана (см. гл. 9 и 10).

Бензильные катионы, образующиеся при анодном окислении, могут реагировать с подходящими нуклеофилами. Так, например, анодное окисление *N*-бензил-*N*-метилэтаноламина (**1**) в щелочном метанольном растворе приводит к трем основным продуктам (**3**)—(**4**) [7], в том числе к 3-метил-2-фенилоксазолидину (**2**) и 3-бензилоксазолидину (**3**). Хотя первоначально перенос электрона происходит, по-видимому, от атома азота, однако в качестве положительно заряженного центра, атакующего атом кислорода, выступает бензильный атом углерода. К этому же типу реакций относится и окисление [8] (*S*)-2-ацетамидо-2-(3,4-диметоксибензил)пропионитрила (**5**) до (4*R*,5*S*)- и (4*R*,5*R*)-2,4-диметил-5-(3,4-диметоксифенил)-4-цианооксазолинов-2 (**6**) и (**7**) соответственно.

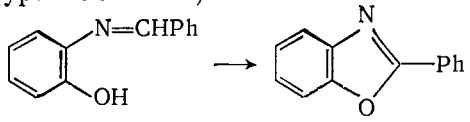


(18.1)



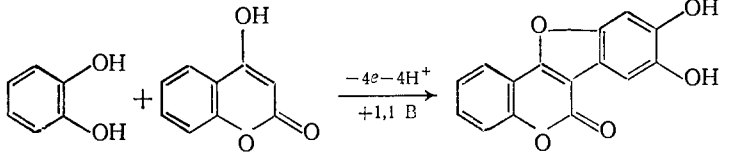
(18.2)

Примером атаки азометинового фрагмента кислородсодержащей функциональной группой является реакция окислительной циклизации арилсемикарбазонов до 1,3,4-оксадиазолов в смеси ацетонитрил — уксусная кислота, содержащей серную кислоту, или до триазолинонов в абсолютно безводных условиях (в присутствии уксусного ангидрида) [9]. Другим примером может служить анодное окисление *N*-бензилиден-2-гидроксианилина в ацетонитриле, содержащем $NaClO_4$, до 2-фенил-1,3-бензоксазола [10] (уравнение 18.3).



(18.3)

Образование циклической структуры путем сочетания производных фенолов может быть проиллюстрировано на примере реакции анодного сочетания пирокатехина с 4-гидроксикумарином (ячейка без диафрагмы; графитовый анод), приводящая к 11,12-дигидроксикуместану (уравнение 18.4) с выходом 95 % [11].



(18.4)

Описано также окисление некоторых 1,5-дикетонов до пиридиниевых солей [12]; подробнее эта реакция рассмотрена в гл. 15.

Гидроксиламиногруппа в качестве нуклеофила. Циклизация такого типа описана только для реакций восстановления *о*-нитрокарбонильных соединений до бензизоксазолов. Кольца большего размера получить этим методом нельзя, поскольку в этом случае более предпочтительной становится атака с участием атома азота промежуточного гидроксиламина.

о-Нитроацетофенон в серной кислоте [13] или ацетатном буферном растворе восстанавливается до 7-метилбензизоксазола, причем в последнем случае с количественным выходом. Аналогично восстанавливается и *о*-нитробензальдегид [13], и, следовательно, можно было бы полагать, что такая реакция будет общей для всех *о*-нитрокарбонильных соединений. Однако восстановление *о*-нитробензофенона [15] приводит к дигидробензизоксазолу. Этот результат представляется довольно стран-

ным, так как следовало бы ожидать, что восстановление промежуточного бензизоксазола должно сопровождаться гидрированием связи азот — кислород, а не насыщением двойной связи, хотя потенциалы их восстановления могут быть довольно близки.

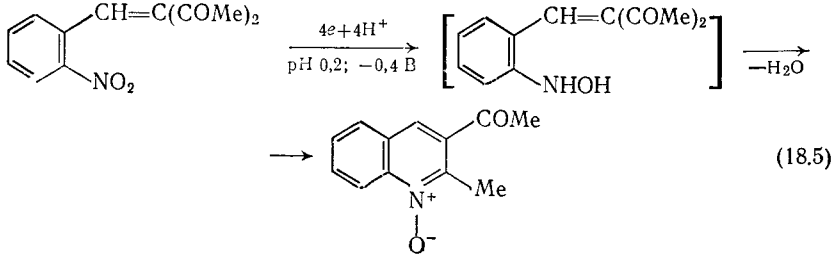
По аналогичной реакции образуются изоксазолы при катодном восстановлении β-нитро-α-цианостирола и β-нитро-α-цианостильбена [14].

(2) Образование связей углерод — азот

Гидроксиламиногруппа в качестве нуклеофила. Восстановление ароматических нитросоединений обычно протекает с участием четырех электронов и приводит к гидроксиламинам, которые в кислой среде при более отрицательном потенциале могут восстанавливаться до аминов. Путем выбора подходящего катодного потенциала дальнейшего восстановления гидроксиламина до амина можно избежать. В тех случаях, когда в *орто-* или *пара*-положении к нитрогруппе находится гидрокси- или аминогруппа, выделить гидроксиламинопроизводное не удается, так как оно слишком легко дегидратируется, образуя электрохимически активный моно- или дииминохинон. Однако не исключено, что это промежуточное соединение все-таки можно уловить.

Реакции с карбонильными группами. Гидроксиламиногруппа имеет два нуклеофильных центра — атомы азота и кислорода. Если атака атома азота на карбонильную группу должна привести к образованию пяти- или шестичленного цикла, такое направление реакции более предпочтительно, чем атака кислородом. Продуктами реакции являются циклический нитрон (*N*-оксид) или гидроксамовая кислота.

Восстановление *о*-нитробензилиденацетилацетона в кислой среде при потенциале первой полярографической волны дает циклический *N*-оксид (уравнение 18.5) [16, 17]. Выход по веществу равен 70—75 %, хотя по данным полярографии содержание продукта в растворе после электролиза несколько выше. При более отрицательных потенциалах образовавшийся *N*-оксид может восстанавливаться дальше. Однако потенциалы восстановления *N*-оксида и карбонильной группы в кислой среде довольно близки, вследствие чего осуществить селективное восстановление *N*-оксида довольно трудно.



(18.5)

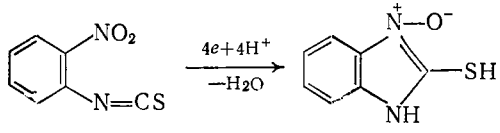
о-Нитробензилиденмалоновая кислота может быть восстановлена с присоединением четырех электронов [16], а образующаяся при этом циклическая гидроксамовая кислота, как и многие другие гидроксамовые кислоты [16], в кислой среде может восстанавливаться до 1,2-дигидрохинолона-2.

Восстановление при потенциале первой волны 1-ацетамидо-2-нитро-, 2-ацетамидо-3-нитро- и 8-ацетамидо-1-нитронафталинов дает циклические *N*-оксиды; первые два соединения образуют нафтилимидазол-*N*-оксиды, а последнее — 2-метилперимидиноксид-1 [19].

Аналогично, восстановление *о*-нитроформанилида в ацетатном буферном растворе сопровождается образованием бензимидазол-*N*-оксида, но выход по веществу в этом случае невысок (20 %) [17].

Описаны также аналогичные реакции, приводящие к гетероциклическим *N*-оксидам, *N*-гидроксисоединениям или гидроксамовым кислотам [18].

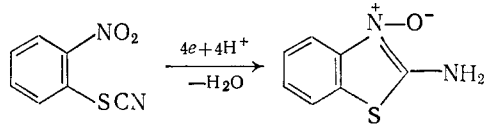
Реакции с функциональными группами, способными превращаться в карбонильную группу. В принципе, все сказанное выше относительно реакций с участием карбонильных групп справедливо и для соответствующих азометиновых соединений. Примером может служить процесс четырехэлектронного восстановления 2-нитрофенилизотиоцианата в смеси этанол — хлороводородная кислота, приводящий [17] к 2-меркаптобензилимидазол-*N*-оксиду (уравнение 18.6). Аналогично протекает превращение 2-нитро-2′-изотиоцианатобифенила в дибензодиазепин-*N*-оксид [20].



(18.6)

Восстановление 2,2′-динитродифенилсульфида в сильнокислой среде дает 3-гидроксифенотиазин. Образующийся в этом процессе промежуточный дигидроксиламин, по-видимому, перегруппировывается в гидроксиламиноиминохинон, а циклизация протекает путем нуклеофильной атаки гидроксиламиногруппы на иминный фрагмент с последующим отщеплением аммиака и воды [21].

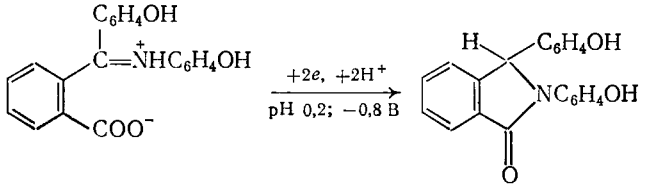
Реакции с цианогруппами. Эти реакции подобны описанным выше. Примером, иллюстрирующим это сходство, может служить восстановление *о*-нитрофенилтиоцианата (уравнение 18.7) [17].



(18.7)

Аминогруппа в качестве нуклеофилов. Образование аминов возможно при электрохимическом восстановлении азометиновых производных, нитро- и нитрозосоединений, а также гидроксиламинов. Поскольку в аминогруппе атом азота находится в низшей степени окисления, поддержание точного значения потенциала электрода при получении аминов часто не имеет такого существенного значения, как при синтезе гидроксиламинов. Именно поэтому большинство «классических» реакций электрохимического восстановления нитросоединений в кислой среде приводит к образованию аминов.

Реакции с карбонильной группой. При восстановлении азометинового производного (8) [22] и аналогичных очень стабильных азометинов [22] наблюдается циклизация (уравнение 18.8).

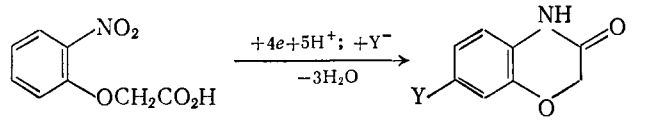


(18.8)

(8)

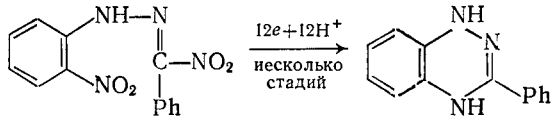
Описано также восстановление *о*-нитроацетанилида [23, 24] до 2-метилбензимидазола, ацилированных нитронафтиламинов до нафтилимидазолов [19], 2-нитрофенилтиоцианата [23] до 2-аминобензотиазола и 6,6′-динитробифенилдикарбоновой-2,2′ кислоты до 4,9-диаза-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидропирена [25].

В некоторых случаях при восстановлении *орто*-замещенных нитробензолов идет реакция «катодного замещения». Так, например, восстановление 2-нитрофеноксиуксусной кислоты в 50 %-ном этаноле, содержащем 2 н. хлороводородную кислоту, дает 5-хлор-2H-1,4-бензоксазин-3(4*H*)-он (Y = Cl) (уравнение 18.9), а не ожидаемую циклическую гидроксамовую кислоту [17]. В присутствии другого нуклеофила (например, Y = SCH) происходит замещение этим реагентом атома водорода в ароматическом кольце.



(18.9)

Реакции с азометиновыми группами. Примером удобного синтеза 3-фенилбензо-1,2,4-триазина и других бензотриазинов может служить реакция циклизации, протекающая при восстановлении соединения (**9**) (уравнение 18.10) [26]. Четырехэлектронное восстановление этого соединения в ацетатном буферном растворе приводит к соответствующему оксиму, который при более отрицательном потенциале восстанавливается до *о*-нитрофенилбензамидогидразона и затем до *о*-аминофенилбензамидогидразона. Последующая циклизация дает 1,4-дигидро-8-фенилбензо-1,2,4-триазин (**10**), который может быть окислен до 3-фенилбензо-1,2,4-триазина электрохимически или кислородом воздуха. Высокий (85—96 %) выход указанного соединения может быть получен в растворе HCl или в ацетатном буферном растворе, содержащем ДМФА, путем восстановления при потенциалах второй волны.



(18.10)

(**9**) (**10**)

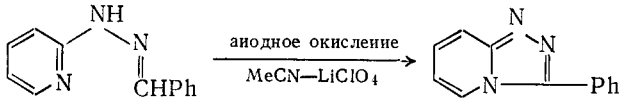
Рассматриваемая реакция может протекать при наличии других уходящих групп [26]. Так, например, *N*′-(*о*-нитрофенил)-тиобензгидразид дает соединение (**10**) с хорошим выходом, тогда как в случае (*о*-нитрофенилбензгидразида этого не происходит. По-видимому, данное различие обусловлено тем, что в качестве уходящей группы гидроксигруппа уступает амино- или меркаптогруппе. Промежуточный циклический продукт в этом случае не отщепляет молекулу воды, а вступает в реакцию расщепления кольца с образованием *о*-гидразинобензанилида, который в результате циклизации дает бензимидазол.

Попытки восстановить *о*-нитрофенилгидразон бензальдегида до *о*-гидроксиламинофенилгидразона, который путем циклизации мог бы быть превращен в дигидробензотриазин, не увенчались успехом [26], так как не удалось избежать реакции дальнейшего восстановления до амина. Аналогичная ситуация наблюдалась и при восстановлении *о*-нитроанилинов.

Таким образом, для протекания реакции циклизации необходимо, чтобы центральный атом углерода находился в степени окисления, соответствующей степени окисления атома углерода в карбонильной группе, и имел легкоуходящую группу. Если же центральный атом углерода имеет более низкую степень окисления, то его следует окислить до того, как будет проведено восстановление ароматической нитрогруппы. В частности, *о*-нитрофенилгидразон бензальдегида может быть пронитрозирован [26], а затем окислен до соединения (**9**), который дает соединение (**10**) в две стадии с потреблением в общей сложности 12 электронов.

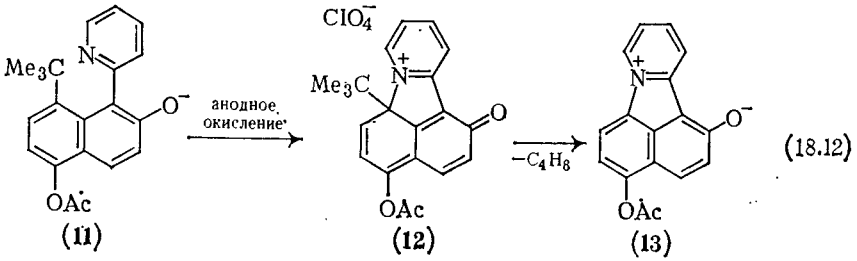
Описано значительное число примеров реакции окислительной циклизации, протекающей путем атаки аминогруппы на азометиновую группу. В частности, *N*-*п*-нитробензилиден-*о*-фенилендиамин в ацетонитриле, содержащем $LiClO_4$, окисляется до

2-(*n*-нитрофенил)бензимидазола [10], фенилгидразон халкона в смеси ацетонитрил — пиридин на фоне $LiClO_4$ — до 1,3,5-трифенилпиразола [27], а (пиридил-2)гидразон бензальдегида — до 3-фенилпиридо[2,1-*c*]-1,2,4-триазола (уравнение 18.11). Аналогично могут быть получены оксазолы и имидазолы [27].

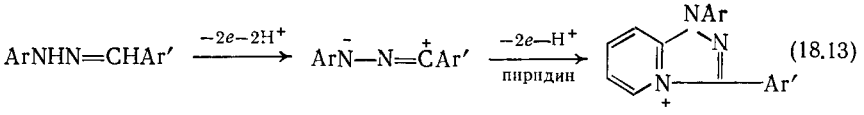


(18.11)

Исследована также реакция между образующимся в результате анодной реакции катионным центром и третичным амином. Примером ее является [29] окисление 5-ацетокси-8-*трет*-бутил-2-гидрокси-1-(пиридил-2)нафталина (**11**) до соли (**12**), которую можно выделить; соединение (**12**) медленно отщепляет изобутен с образованием цвиттер-иона (**13**). Подобная реакция имеет место при синтезе солей пиридо[2,1-*c*]-1,2,4-триазола анодным окислением гидразона в присутствии пиридина [28] (уравнение 18.13). Пиридин атакует образующийся на первой стадии нитрилимин. Затем следуют нуклеофильная атака на пиридиновое кольцо и дальнейшее окисление.



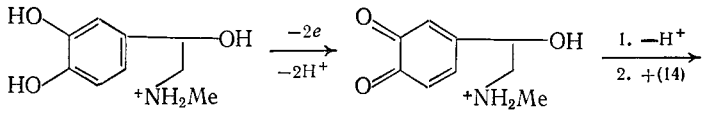
(18.12)



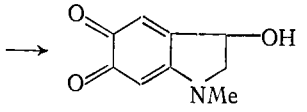
(18.13)

Такое же взаимодействие, по-видимому, происходит на начальной стадии анодного окисления папаверина [30]. Дальнейшее окисление и димеризация приводят к конечному продукту — 12,12′-бис(2,3,9,10-тетраметоксииндоло[2,1-*a*]изохинолилу). Аналогично протекают электрохимическое окисление тетраметоксизамещенного 2-метил-1-фенилэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина до производного дибензохинолизина [31] и окисление *N*,*N*′-трифенил-*o*-фенилендиамина до 9,10-дифенилфеназина [32].

Электрохимически инициируемая реакция циклизации имеет место при окислении различных катехоламинов [33а] на электроде из угольной пасты. Так, окисление адреналина в 1 *M* H_2SO_4 дает замещенный *o*-бензохинон (**14**); при pH 3 количество свободного амина (**14**) достаточно для протекания реакции Михаэля [присоединение к хинону (**14**)]. Как и следовало ожидать, промежуточно образующийся спирт окисляется легче, чем адреналин и превращается в адренохром (**15**), в результате химического окисления хиноном (**14**).



(**14**)



(**15**)

(18.14)

Анодное окисление фенилгидразонов, как правило, сопровождается димеризацией по *пара*-положению. В тех случаях, когда в *пара*-положении находится подходящий заместитель, возможна циклизация. Так, например, окисление *пара*-замещенных фенилгидразонов 2-оксофенилацетонитрила приводит к производным 1-фенил-3-циано-1*H*-индазолов [33б].

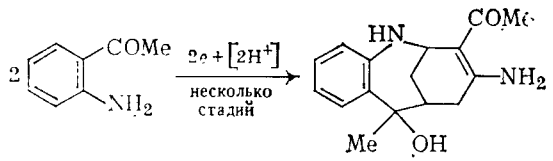
Нитрозогруппы в качестве электрофильных центров. Нитрозопроизводные могут образовываться как промежуточные продукты при электровосстановлении нитросоединений, но поскольку нитрозогруппа обычно восстанавливается легче, чем нитрогруппа, то их время жизни довольно мало. Альтернативным путем получения нитрозосоединений может быть анодное окисление гидроксиламина при соответствующих значениях pH. С помощью этого метода из *o*-нитростиролов можно получить *N*-гидроксииндолы [34].

В кислой среде активированная метильная группа может реагировать с промежуточной нитрозогруппой. Так, например, при восстановлении в *o*-нитродиметиланилина 2 н. HCl образуется смесь *N*-метилбензимидазола и *o*-аминодиметиланилина [34].

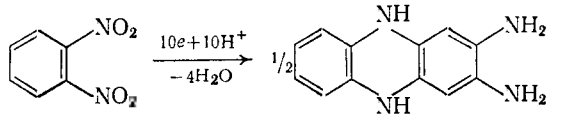
Реакции межмолекулярного сочетания. Реакции восстановительного и окислительного сочетания более подробно рассмотрены соответственно в гл. 20 и 21. Поэтому ниже дано лишь краткое обсуждение некоторых реакций, использовавшихся для синтеза гетероциклических соединений.

Электрохимическое восстановление в щелочной среде *o*-аминоацетофенона (**16**) или метилового эфира антраниловой кислоты [35] дает небольшие количества соответствующего спирта (8 %), *рац*-пинакона (21 %) и *мезо*-пинакона (9 %). Кроме

того, образуются два стереоизомера (с выходами 23 и 35 %) 4-амино-3-ацетил-7-гидрокси-7-метил-2,6 - метано2,5,6,7 - тетрагидро-1(1*H*)-бензазонина (**17**). При восстановлении *о*-динитробензола [36] при pH 0 образуется некоторое количество 2,3-диамино-9,10-дигидрофеназина (уравнение 18.16).



(16) (17) (18.15)



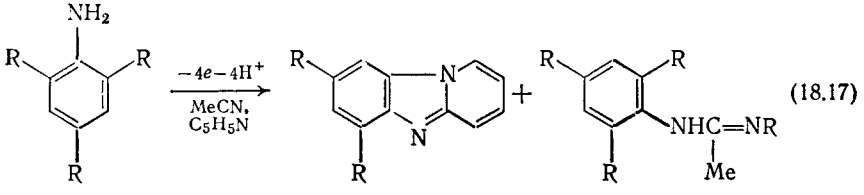
(18.16)

Окисление пентафторанилина в водном ацетоне, содержащем ацетат калия, дает октафторфеназин и декафторазобензол с выходами 6 и 16 % соответственно. Полагают, что октафторфеназин образуется через 2-аминононафтордифениламин, так как анодное окисление этого соединения дает октафторфеназин с выходом 40 % [37].

Восстановление азобензола [38] или азометиновых соединений [39] в присутствии α,ω-дибромалканов приводит к циклическим гидразинам, пиперазинам или пирролидинам. Аналогично, восстановление нитробензола в присутствии 1,5-дибромпентана дает *N*-фенилпергидро-1,2-оксазепин [40].

Электровосстановление азобензолов в ДМФА в присутствии сукцинилхлорида дает с хорошими выходами пиридазиндионы [39]. Однако в аналогичной реакции с азометинами или нитрозосоединениями гетероциклические соединения образуются либо с низким выходом, либо не образуются вообще.

При окислении на платиновом электроде в неводном растворителе типа ацетонитрила многие ароматические соединения дают карбениевые ионы. Так, при анодном окислении 2,4,6-три-*трет*-бутиланилина (**18**) в ацетонитриле, содержащем пиридин, образуются соединения (**19**) и (**20**) [41]. Эта реакция начинается с переноса двух электронов с ароматической системы (**18**) с последующей стабилизацией в результате отщепления триметилкарбениевого иона, который в свою очередь реагирует с ацетонитрилом по реакции Риттера и выступает в качестве объекта нуклеофильной атаки пиридина. Перенос следующих двух электронов может происходить как до, так и после замыкания цикла. Аналогично протекает и реакция окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов в ацетонитриле, приводящая к 7-*трет*-бутилбензоксазолу [43].



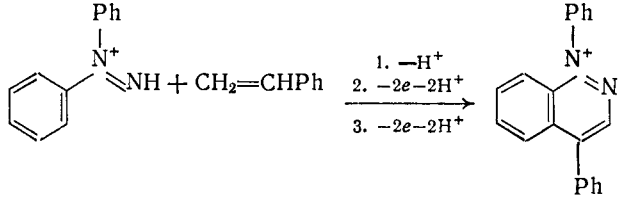
(18) (19) (20) (18.17)

R = Bu-*трет*

При анодном окислении 3,6-диизобутилпиперазиндиона-2,5 в ацетонитриле получено соединение, предположительно 1,6-диизопропил-3,8-диметил-5*H*,10*H*-диимидазо [1,5-*a*: 1′5′-*d*] пиразиндион-5,10, образующееся в результате 1,3-циклоприсоединения растворителя к первичному продукту окисления [42].

Производные пиразина могут быть получены с невысоким выходом при электролизе карбонильных соединений в присутствии аммиака. Так, например, восстановление тиобензамида в щелочной среде дает некоторое количество тетрафенилпиразина, а электролиз ацетона в аммиаке, содержащем иодид калия, — 2,5-диметилпиразина (7 %) [44].

Анодное окисление 1,1-дифенилгидразина дает ион (**21**), который может реагировать с различными соединениями; так, при реакции со стиролом образуется 1,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидроциннолин, который может окисляться до дигидроциннолина и далее до иона 1,4-дифенилциннолиния (**22**) [45]. Аналогично реагируют и некоторые производные иона (**21**) [46, 47].



(21) (22) (18.18)

Окисление сопряженных диенов в ацетонитриле, содержащем перхлорат натрия, в присутствии 1,3-диметилмочевины дает смесь 4,5-дизамещенных 1,3-диметилимидазолидинонов-2 с выходом около 40 % [48].

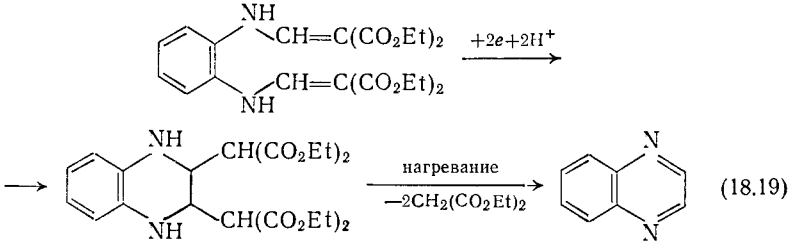
Анодная димеризация енаминов кетонов или сложных эфиров на графитовом электроде в метаноле на фоне перхлората натрия сопровождается отщеплением 1 моль амина и образованием пирролов [49].

Описано [50] получение *сим*-триазинов электролизом *N*,*N*-диметилцианамида, содержащего хлорид лития. Однако образование 2,4,6-три(диметиламино)триазина происходит не путем восстановления. Эта реакция тримеризации должна катализироваться электрохимически генерируемым основанием.

(3) Образование связей углерод — углерод

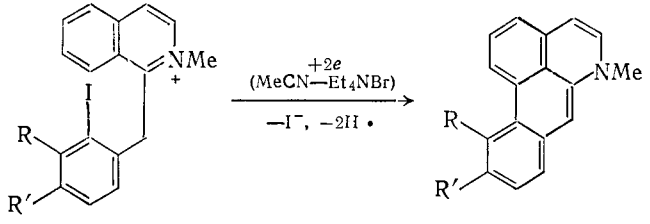
Электрохимическое образование связей углерод — углерод в синтезе гетероциклических соединений происходит при восстановлении кетонов до пинаконов, при реакциях гидродимеризации, при некоторых радикальных реакциях сочетания, а также при окислительном сочетании активированных ароматических систем. Именно первоначальной реакцией димеризации с образованием пинакона обусловлено возникновение 1,3,5,7-тетрафенил-2,4,6-триоксатрицикло[3.3.0.1]нонана при электролизе 1,3-дифенилпропандиона-1,3 в слабокислой среде [51].

Не менее полезным методом синтеза гетероциклов является и гидродимеризация [52, 53]. Так, например, 1,2-бис[ди(этоксикарбонил)виниламино]бензол в результате восстановительного сочетания дает 2,3-бис[ди(этоксикарбонил)метил]-1,2,3,4-тетрагидрохиноксалин, который при нагревании превращается в хиноксалин [52] (уравнение 18.19).



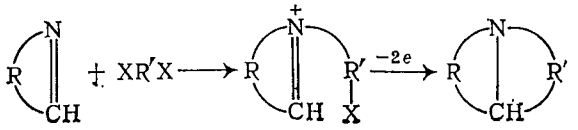
(18.19)

При электровосстановлении арилгалогенидов, образующийся на первой стадии ион-радикал распадается на галогенид-ион и арильный радикал [54—57]. В случае соединений с подходящими заместителями внутримолекулярная атака этого радикала может приводить к замыканию цикла. Примером может служить восстановительная циклизация 1-фенил-5-(2-хлорфенил)-пиразола в пиразоло[1,5-*f*]фенантридин [54—56], а также циклизация иодида 1-(*о*-иодбензил)метилизохинолиния в апорфиновый алкалоид (уравнение 18.20) в ацетонитриле, содержащем тетраэтиламмонийбромид [57]. Предполагаемый механизм включает отщепление двух атомов водорода, и, следовательно, суммарную реакцию нельзя рассматривать как восстановление. Кроме того, следует учитывать и возможность альтернативного механизма — электрокаталитического замещения.



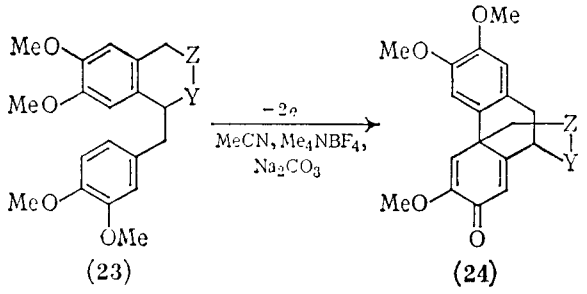
(18.20)

Для синтеза гетероциклических соединений, например различных алкалоидов [58], была использована реакция восстановительного алкилирования иммониевых солей (уравнение 18.21). В частности, восстановление 3,4-дигидро-2-метил-6,7-диметоксиизохинолиниевой соли в присутствии 3-броммекоина дает кордрастин.



(18.21)

С целью разработки методов синтеза природных продуктов была изучена реакция окислительного сочетания ароматических ядер, активированных алкоксигруппами. Так, лауданозин (**23**; Y = NMe_3, Z = CH_2) был окислен на платиновом электроде [59—63] в ацетонитриле, содержащем тетраметиламмонийтетрафторборат, до *О*-метилфлавинантина (**24**). Аналогично ведут себя при анодном окислении и другие бензилтетрагидроизохинолины, давая с хорошим выходом соответствующие продукты.



(23) (24)

(18.22)

Анодное окисление 4-(3,4-диметоксибензил)-6,7-диметоксиизохроманона-3 (**23**; Y = CO, Z = O) в ацетонитриле, содержащем перхлорат и карбонат натрия, сопровождается [64] аналогичной реакцией циклизации. В то же время 1-(3,4-диметоксибензил)-6,7-диметоксиизохроманон-3 (**23**; Y = O, Z = CO) в результате аналогичной реакции окисления в качестве основного продукта дает не ожидаемое соединение со структурой апорфина, а 6,8а,9,10-тетрагидро-2,3,7-триметокси-6,12-диоксо-9,8а-эпоксиэтанофенантрен [65]. На направление такого рода реакций сочетания может влиять растворитель [66].

Описан ряд других подобных реакций сочетаний, использовавшихся при синтезе алкалоидов, например оксокринина и криптоплурина [67], а также реакция внутримолекулярного сочетания диариламинов с образованием дибензазепиновой и дибензазоциновой структур [68].

(4) Образование связей азот — азот

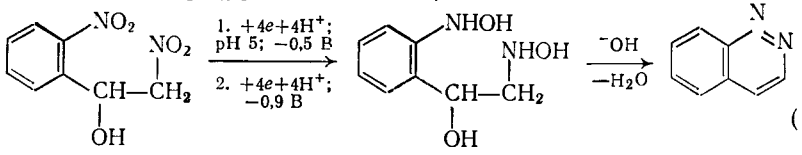
Циклизация такого типа может быть осуществлена либо в результате реакции между гидроксиламиногруппой и нитрозогруппой, либо между производными гидразина и нитро- или нитрозогруппой.

Реакция восстановительного сочетания может протекать в том случае, когда две связанные с ароматической системой нитрогруппы расположены таким образом, что становится возможным образование шести- или семичленных циклов. В реакции сочетания участвуют, по-видимому, гидроксиламиногруппа и образующаяся на промежуточной стадии нитрозогруппа. Их взаимодействие, сопровождающееся образованием циклических азоксипроизводных и гетероциклических *N*-оксидов, протекает, вероятно, по механизму радикального сочетания (см. гл. 8).

Так, 2,2′-динитробифенил [69—72] в щелочной среде при соответствующем потенциале может быть восстановлен до бензо[*c*]циннолин-*N*-оксида. В кислой среде восстановление протекает до 4,5-дигидробензо[*c*]циннолина, который очень легко (например, кислородом воздуха) окисляется до бензо[*o*]циннолина. В случае 2,2′,6,6′-тетранитробифенила реакция циклизации такого типа приводит к *N*-оксиду 4,5,9,10-тетраазапирена [73—75]. Описана также аналогичная реакция восстановления ди(2-нитрофенил)сульфида в щелочной среде, одним из продуктов которой является дибензо[*b*,*f*]-1,4,5-тиадиазепин [76]; в кислой среде образуется 3-гидроксифенотиазин [21].

Согласно данным кулонометрии [77], можно ожидать, что при восстановлении 1,8-динитронафталина также должна идти реакция циклизации, однако условия, необходимые для осуществления этого процесса, еще не найдены. В качестве продуктов электролиза были выделены лишь соответствующий диамин [78] и 8-амино-5-гидрокси-1,4-нафтохинонмоноимин-1 [79].

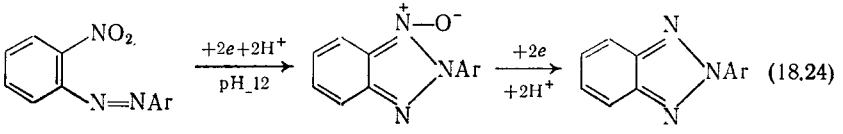
В тех случаях, когда одна из нитрогрупп находится в алифатической цепи, реакция сочетания также может протекать, хотя нередко с низким выходом. 2-Нитро-1-(2-нитрофенил)этанол в ацетатном буферном растворе восстанавливается в две четырехэлектронные стадии; образующееся при этом дигидроксиламинопроизводное при взаимодействии со щелочами превращается в циннолин [80] (уравнение 18.23).



(18.23)

Индазолы можно получить восстановлением *o*-нитробензиламинов с последующим окислением образовавшегося гидроксиламинопроизводного до нитрозопроизводного. Циклизация протекает в результате взаимодействия амино- и нитрозогрупп с отщеплением молекулы воды [81].

Восстановление азосоединений до гидразина также может сопровождаться циклизацией при условии, что в молекуле имеется подходящим образом расположенная группа. Так, например, восстановление 4-гидрокси-2′-нитроазобензола (**25**) в щелочном растворе протекает в соответствии с уравнением (18.24) [82—84]. *N*-Оксид (**26**) может быть с хорошим выходом получен путем электролиза при контролируемом потенциале [83], в то время как проведение восстановления по «классической методике» дает бензотриазол (**27**) [82].



(18.24)

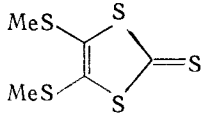
(**25**) Ar = C_6H_4OH (**26**) (**27**)

Производные гидразина могут также вступать в реакцию конденсации с нитрозогруппой, образующейся при окислении гидроксиламиногруппы. Так, при восстановлении бензо-1,2,3-триазинона-4 с последующим окислением образуется *o*-нитробензогидразид [85].

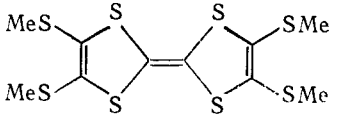
Окисление формазанов на платиновом аноде в ацетонитриле, содержащем тетраэтиламмонийперхлорат, с хорошим выходом дает тетразоливые соли [86, 87]. Вполне возможно, что циклизация в этом случае протекает через дикатион. Известны также аналогичные реакции окислительной циклизации фенилгидразона метил(пиридил-2)кетона в 3-метил-1-фенил-8-азаиндазолийперхлорат [10], бензилмонооксима фенилгидразона в 2,4,5-трифенил-1,2,3-триазолоксид-1 и 3-гидроксииминометиламино-6-хлорпиридазина в 6-хлор-1,2,4-триазоло[1,5-*b*]пиридазиноксид-3 [27].

(5) Образование связей углерод — сера

Образование связей углерод—сера происходит при восстановлении сероуглерода в апротонной среде. Метилирование образующегося при этом продукта дает 4,5-бис(метилтио)-1,3-дитиолтион-2 (**28**) [88]. Этилирование соединения (**28**) реактивом Меервейна и последующие электрохимическое восстановление и термическое элиминирование приводят к тетраметокситетратиофульвалену (**29**) [89]. Механизм образования соединения (**29**) рассмотрен в работах [90, 91].



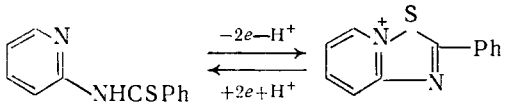
(**28**)



(**29**)

Анодное окисление тиобензанилида на платиновом электроде в ацетонитриле, содержащем тетраэтиламмонийперхлорат, дает 2-фенилбензотиазол; подобным же образом реагируют и другие

ароматические тиобензамиды [10]. Аналогично протекает и окисление *N*-(пиридил-2)тиобензамида при контролируемом потенциале [10], приводящее к соли 2-фенил-1,2,4-тиадиазоло[2,3-*a*]пиридиния (выход 80 %) (уравнение 18.25).



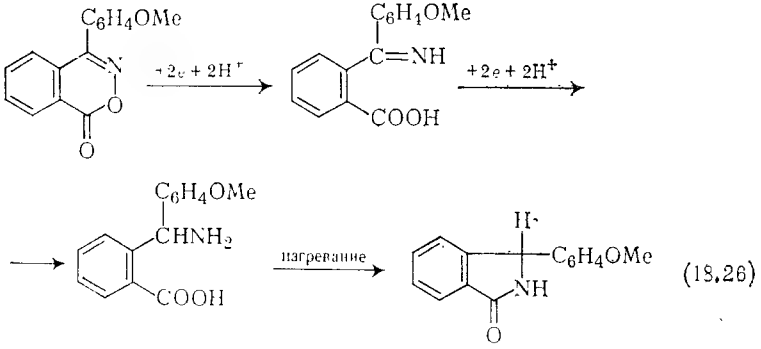
(18.25)

18.1.2. Реакции сужения цикла

В реакциях сужения цикла, протекающих во время электролиза азотсодержащих гетероциклических соединений, на одной из стадий происходит гидрогенолиз простой связи с последующей циклизацией. Эти реакции можно классифицировать, исходя из типа простой связи, подвергающейся расщеплению в процессе восстановления. Ниже будут рассмотрены примеры гидрогенолиза связей кислород—азот, азот—азот и азот—углерод.

(1) Гидрогенолиз связи кислород — азот

Показано [92], что первой стадией восстановления протонированных оксимов является гидрогенолиз связи кислород—азот. Аналогичная реакция протекает и в случае циклических производных оксимов. Восстановление 1-(4-метоксифенил)бензо[*d*]оксазинона-4 протекает в две стадии (уравнение 18.26), причем промежуточный кетимин довольно стабилен и может быть выделен [93].

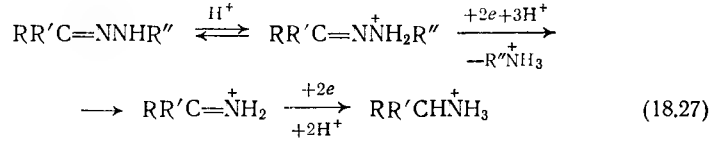


(18.26)

(2) Гидрогенолиз связи азот — азот

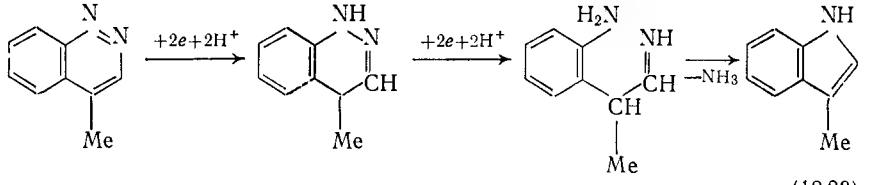
Процессы сужения кольца, включающие эту реакцию, наблюдали для циклических гидразонов, гидразидов и триазинов.

Предполагают [92], что первой стадией восстановления азинов, гидразонов и замещенных гидразонов в кислой среде является гидрогенолиз связи азот—азот. Образующиеся при этом альдимины и кетимины при потенциале, достаточном для восстановительного расщепления, часто могут подвергаться дальнейшему восстановлению. Склонность в дальнейшему восстановлению зависит от природы заместителей. Общий процесс восстановления гидразонов описывается уравнением (18.27). На стадии циклизации происходит атака амина $R''NH_2$ на имин с образованием $RR'C{=}NR''$ и отщеплением аммиака. Естественно, что эта реакция возможна только в тех случаях, когда имин не способен восстанавливаться при потенциале, отвечающем раскрытию цикла.



(18.27)

Восстановление циннолинов до индолов. В кислой среде циннолины восстанавливаются до дигидроциннолинов. 1,4-Дигидроциннолин можно рассматривать как аналог фенилгидразона, восстановление которого, как известно, протекает с расщеплением связи азот—азот [69] (уравнение 18.28).



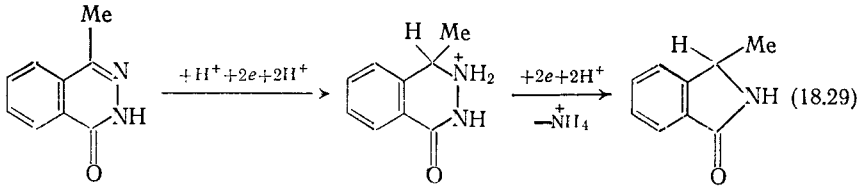
(18.28)

Аналогичные реакции, сопровождающиеся расщеплением связи азот—азот, наблюдались и при восстановительном сужении кольца с превращением пиридазинов в пирролы [94, 95], фталазинов в изоиндолы [96], 5,6-дифенил-1,2,4-триазинонов в имидазолоны [97], бензо-1,2,4-триазинов в бензимидазолы [26], бензо-1,2,3-триазинонов в индазолоны [1а, 98] и бензо-1,2,3-триазиноксидов-3 в индазолы [1а].

Восстановление фталазинонов [99], по-видимому, является единственным известным примером реакции восстановления протонированного соединения, содержащего фрагмент C=N—N, для которого доказано, что связь C=N восстанавливается легче, чем связь N—N. Различие в потенциалах восстановления связей C=N и N—N в ациклических соединениях невелико и присутствие фенильной группы, конденсированной с гетероциклическим кольцом, которая играет роль ненасыщенного центра, не вступающего в реакции восстановления и замещения, может влиять на ориентацию и адсорбцию молекулы на электроде.

Восстановление 3,4-дигидро-1-метилфталазинона-4 до 1-метилизоиндолинона-3 протекает в две стадии (уравнение 18.29).

Аналогичная реакция сужения кольца наблюдалась и при восстановлении 2,3-диметилдигидрофталазиндиона в кислой среде [99].



(18.29)

(3) Гидрогенолиз связи азот — углерод

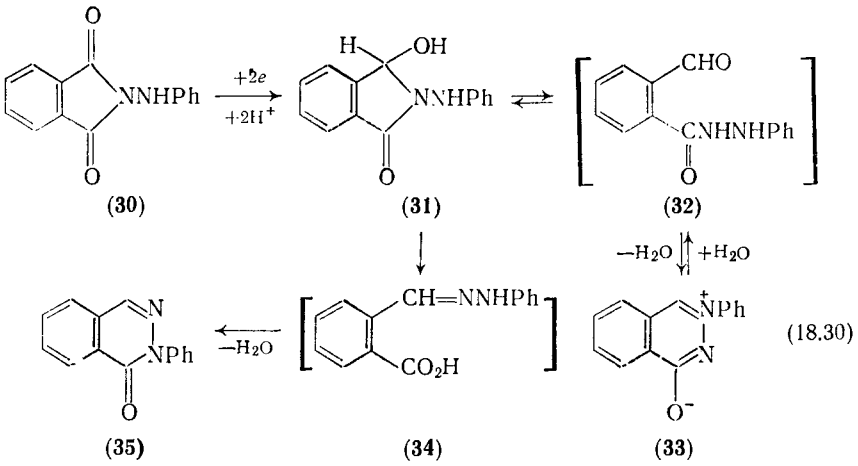
Электрохимическое расщепление этой связи в доступной области потенциалов происходит только в тех случаях, когда она активирована, например, находящейся рядом карбонильной или азометиновой группой.

Сужение кольца протекает при восстановлении 4,5-дигидро-3*H*-2-метиламино-5-фенил-7-хлор-1,4-бензодиазепина до 3,4-дигидро-2-метил-4-фенил-6-хлорхиназолина [100]. Предполагают [16], что расщеплению подвергается связь между атомами C-3 и N-4, хотя имеется и другое объяснение [100].

Восстановительное сужение кольца в 2-фенилпиримидинах с образованием 2-фенилпирролов включает стадию расщепления связи углерод—азот с последующей атакой карбаниона на азометиновую группу [101].

18.1.3. Реакции расширения цикла

К настоящему времени известно лишь несколько типов реакций расширения кольца в процессе электролиза. При получении соединений типа (**33**) из *N*-анилинофталимидов (**30**) [102] производное фталимида восстанавливается до 2-анилино-1-гидроксиизоиндолинона-3 (**31**). Предполагают [16, 103], что это соединение подвергается реакции раскрытия кольца с образованием гидразида фталальдегидной кислоты (**32**). При циклизации более нуклеофильный атом азота гидразидной группы атакует альдегидную группу с образованием шестичленного кольца соединения (**33**). В сильнокислой среде соединение (**33**) может вновь подвергаться реакции раскрытия кольца, и часть образующегося при этом соединения (**31**) вступает в реакцию гидролитического размыкания кольца, давая фенилгидразон (**34**). Фенилгидразон в свою очередь циклизуется с образованием 3,4-дигидро-2-фенилфталазинона-4 (**35**). Эту реакцию, известную, как перегруппировка Роу [103], можно объяснить, если принять, что образование соединения (**33**) контролируется кинетическими факторами, а образование 2-арил-3,4-дигидрофталазинона — термодинамическими факторами.



(18.30)

Реакция расширения цикла особого типа наблюдалась при электрохимическом восстановлении бициклических α-аминокетонов до моноциклических продуктов на свинцовом катоде в 30 %-й серной кислоте при 60 °C [104]. Так, восстановление в этих условиях 1-оксохинолизидина дает 5-гидроксиазациклодекан (59 %) и 1-азабицикло[5.3.0]декан (4,5 %). Протекающее при этом на первой стадии расщепление связи углерод—азот аналогично реакции, наблюдающейся при восстановлении производных 2-аминоацетофенона [105].

Следует также упомянуть, что анодное окисление тетрафенилпиррола в нитрометане приводит к тетрафенилпиридину [106] (подробнее см. разд. 18.2.3).

18.2. Электродные реакции гетероциклических систем

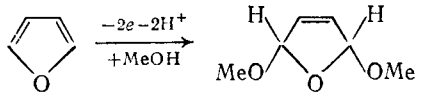
В данном разделе рассматриваются электродные реакции гетероциклических соединений, при которых восстановлению или окислению подвергаются непосредственно гетероциклические ядра. Замещенные соединения обсуждаются только в том случае, если заместитель не вступает в окислительно-восстановительные реакции.

Использование электрохимических методов в химии гетероциклических соединений позволяет получать частично восстановленные системы из соединений с дефицитом π-электронов. Более того, это, по-видимому, наиболее общий метод синтеза таких систем. Другой возможностью, представляющей практический интерес, является электрохимическое замещение в гетероциклических соединениях, обладающих избытком π-электронов или имеющих электронодонорные заместители.

18.2.1. Соединения, содержащие один атом кислорода

Фуран, являющийся соединением с избытком π-электронов, легко окисляется электрохимически. В ацетонитриле потенциал

окисления фурана близок к потенциалу окисления анизола [2]. В метаноле окисление протекает по механизму *ECEC* с образованием 2,5-дигидро-2,5-диметоксифурана по реакции Клаусона—Кааса [107] (уравнение 18.31). Эту реакцию можно проводить в присутствии избытка бромида аммония. При этом бромид-ионы окисляются до брома, который в свою очередь окисляет фуран. Дигидродиметоксифуран является важным промежуточным продуктом в синтезе различных гетероциклических соединений, таких, как пиридины [108] и пиридазины [109—111]. В синтезе пиридоксина [112] ключевой стадией также является окисление фурана до дигидродиметоксифурана.



(18.31)

Анодное ацетоксилирование фурана может быть осуществлено в уксусной кислоте, содержащей ацетат [114, 115], а бензоксилирование — в ДМФА, содержащем бензойную кислоту и хлорид лития [116]. В результате бензоилоксилирования образуется смесь *цис*- и *транс*-бензоилоксилированных продуктов. Цианирование 2,5-диметилфурана приводит к смеси *цис*- и *транс*-2,5-диметил-5-метокси-2-цианодигидрофуранов [117—119].

Стереохимия реакции анодного цианометоксилирования 2,5-диметилфурана на платиновом электроде зависит от концентраций субстрата и других компонентов [113]. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров при увеличении концентрации субстрата от 0,01 до 0,2 моль/л изменяется от 2,89 : 1 до 1,46 : 1. На угольном аноде состав полученной смеси близок к равновесному (1,42 : 1).

Анодное окисление 5-алкилфуранкарбоновой-2 кислоты в водном метаноле дает в качестве основных продуктов 1-бутенолиды и γ-оксоэфиры [120], тогда как при окислении 5-ацетилфуранкарбоксилатов в метаноле наряду с 2,5-диметоксидигидрофуранкарбоксилатами образуются и ациклические диэфиры [121].

Показано, что соли пирилия [122] и изобензопирилия [123] могут подвергаться полярографическому восстановлению с переносом одного электрона. В неводных растворителях на циклических вольтамперограммах 2,4,6-тризамещенных пирилиевых солей наблюдаются два пика, форма которых зависит от скорости реакции димеризации. Скорость указанной реакции по С-4 выше, чем по С-2 (С-6). В тех случаях, когда восстановление проводили в присутствии алкилиодида, наряду с димером с хорошим выходом был выделен 4-алкил-4*H*-пиран [124].

Анодное окисление хромона в водно-метанольном растворе, содержащем галогенид, дает 3-галоген-2-метоксихроманон в результате реакции, являющейся одним из вариантов реакции Клаусона — Кааса [125].

Электровосстановление кумарина [126], как и многих других производных α,β-ненасыщенных кислот, приводит к образованию *мезо*- и (±)-форм продукта димеризации (по С-4). В присутствии третичных аминов, которые сами не восстанавливаются, а лишь катализируют выделение водорода, происходит перенос атома водорода от радикала амина на радикал кумарина с образованием 3,4-дигидрокумарина. Хиральные амины способствуют возникновению асимметрических центров при восстановлении 4-метилкумарина [127].

При исследовании методом вольтамперометрии электрохимического поведения в ДМФА арилзамещенных изобензофуранов, таких, как 1,3,4,7-тетрафенилизобензофуран, было показано [128], что они дают две одноэлектронные волны восстановления и одну одноэлектронную волну окисления. Данные циклической вольтамперометрии свидетельствуют о том, что продукт первой стадии восстановления стабилен, тогда как продукты, образующиеся на первой стадии окисления и второй стадии восстановления, нестабильны.

18.2.2. Соединения, содержащие один атом серы

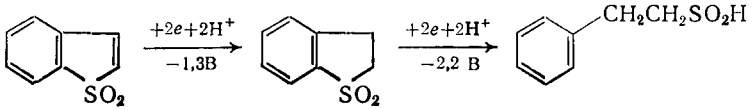
Тиофены. Анодное окисление тиофена и замещенных тиофенов в метаноле при пониженной температуре (от —20 до —30 °С) сопровождается метоксилированием и раскрытием цикла с отщеплением серы в виде SO_2 [129]. В случае тиофена были выделены 1,1,4,4-тетраметоксибутен-2, некоторое количество 1,1,2,4,4-пентаметоксибутана и в небольшом количестве — метил-β-формилпропионат. В общем случае окисление тиофенов приводит к образованию производных α,β-ненасыщенных дикарбонильных соединений или эфиров γ-оксокислот. Цианирование 2,5-диметилтиофена дает главным образом *цис*- и *транс*-2,5-диметил-5-метокси-2-цианодигидротиофены и 2,5-диметил-3-цианотиофен [130].

Прямое электровосстановление тиофена невозможно, но при использовании в качестве переносчика электронов анион-радикала бифенила можно с высоким выходом осуществить непрямое восстановление (см. гл. 26) тиофена в ДМФА до 2,5-дигидротиофена и тетрагидротиофена [131]. В то же время тиофены, имеющие в положении С-2 в качестве заместителя карбоксильную группу, могут быть в результате прямого электролиза восстановлены до 2,5-дигидропроизводных [132].

Бензотиофены. Бензотиофен и его алкилпроизводные дают соответствующие 2,3-дигидро-2,3-диметоксибензотиофены по реакции Клаусона — Кааса, в то время как другие производные, например метиловый эфир 3-метилбензотиофенкарбоновой-2 кислоты, не вступают в эту реакцию [133].

Бензотиофендиоксид-1,1 (36) при pH > 2 восстанавливается в условиях полярографии при потенциале порядка —1,3 В [134]. В щелочной среде его полярографическое поведение осложнено

реакцией присоединения нуклеофильных агентов к двойной связи в положении 2,3. Электролиз при контролируемом потенциале в ацетатном буферном растворе приводит к 2,3-дигидротиофендиоксиду-1,1 (**37**) [34]. В небуферной среде, содержащей в качестве фонового электролита ионы тетраалкиламмония, дигидробензотиофендиоксид (**37**) дает волну при потенциале около —2,2 В [134]. Принимая во внимание результаты восстановления алкиларилсульфонов [136], можно предположить, что эта электродная реакция заключается в раскрытии цикла с образованием β-фенилэтилсульфиновой кислоты (**38**).



(18.31a)

(**36**) (**37**) (**38**)

18.2.3. Соединения, содержащие один атом азота

Производные азиридина. Соли азиридиния легко восстанавливаются как в водных, так и в неводных растворителях. При этом в результате последующих реакций первичных продуктов восстановления обычно образуется смесь продуктов [137]. Данные электроаналитических методов свидетельствуют о том, что вслед за процессом одноэлектронного восстановления в образующемся радикале происходит раскрытие цикла.

В случае арилазиридиниевых солей наблюдается «обратная» зависимость полярографического потенциала полуволны от структуры. Так, электронодонорные заместители облегчают восстановление этих соединений в водных растворах, тогда как электроноакцепторные группы затрудняют эту реакцию [138]. Анодное окисление может инициировать тетрамеризацию 1-бензилазиридина, приводящую к тетраазациклододекану [139].

Пирролы и бензопирролы. Сам пиррол в условиях полярографии не восстанавливается, хотя в разбавленной серной кислоте на свинцовом катоде он может быть восстановлен до пирролина и далее до пирролидина [140]. 1,2-Диметилпирролин в аналогичных условиях также восстанавливается до пирролидина [141], а индолы [142—144] — до индолинов или димерных продуктов [145]. Пиррол подвергается также анодному окислению [2]. Окисление пиррола, которое может сопровождаться образованием полипиррола, представляет интерес для приготовления химически модифицированных электродов (см. гл. 5). Электролиз пиррола в ацетонитриле в присутствии бензальдегида дает тетрафенилпорфин, а также некоторое количество смол и других побочных продуктов [146]. Образование порфина инициируется протонами, возникающими при окислении пиррола. Конденсация протонированных молекул пиррола с бензальдегидом дает тетрафенилпорфиноген, который окисляется до порфина на аноде или в результате окислительно-восстановительной реакции с пирролом.

В ацетонитриле пентафенилпиррол окисляется до довольно стабильного катион-радикала [147]. Аналогично реагируют и тетразамещенные пирролы [148]. В метанольном растворе 1-метилпиррол дает 1-метил-2,2,5,5-тетраметоксипирролин [149].

2,3,4,5-Тетрафенилпиррол в нитрометане окисляется в две одноэлектронные стадии, первая из которых обратима. При низкой температуре число электронов, участвующих в процессе окисления при потенциалах первой волны, равно двум, что свидетельствует о диспропорционировании первоначально образующегося катион-радикала. Возникающий при этом дикатион реагирует с небольшим количеством воды, присутствующей в растворителе, и образует гидроксипроизводное, которое при нагревании перегруппировывается в пирролон. При более высокой температуре катион-радикал реагирует с нитрометаном, давая нитрит-ион и тетрафенилпиридин, который, как полагают [106, 150], является 2,3,4,6-тетрафенилпиридином или, более вероятно, 2,3,4,5-тетрафенилпиридином.

В метанольном растворе, содержащем цианид-ионы, *N*-замещенные пирролы подвергаются реакции замещения атома водорода в положении 2 на цианогруппу [151]. В тех случаях, когда в положениях 2 и 5 присутствуют метильные группы, замещение протекает первоначально по положениям 2 и 5 [152], но образующиеся при этом соединения нестабильны, и в конечном итоге цианирование происходит в боковой цепи [151, 152]. *N*-Замещенные индолы также цианируются с хорошим выходом. При этом преобладает замещение по положению 2, хотя образуется и некоторое количество 3-замещенных соединений [151].

N-Замещенные пирролидины (и пиперидины), как и другие третичные алифатические амины, в водно-метанольном растворе, содержащем цианид натрия, подвергаются анодному цианированию по атому углерода, находящемуся в α-положении по отношению к атому азота [153].

2,3-Дифенилиндол при анодном окислении дает катион-радикал, вступающий в реакцию димеризации. Образующийся димер, вероятно, имеет структуру типа индола или индоленина [154].

N-Метил-1,3,4,7-тетрафенилизоиндол был изучен методом циклической вольтамперометрии в ДМФА. В отличие от рассматривавшихся выше изобензофуранов он дает стабильный катион-радикал, но нестабильные анионы [128].

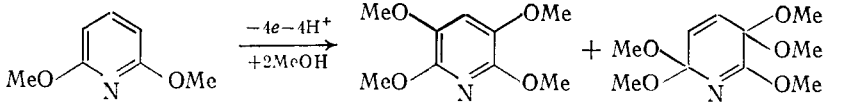
Карбазолы окисляются в ацетонитриле на платиновом аноде при контролируемом потенциале до катион-радикалов, которые стабильны, если положения 3, 6 и 9 блокированы [155]. Димеризация катион-радикала, образующегося из карбазола, протекает в основном по положению 3 и приводит к 3,3′-бикарбазилу, который может при этом же потенциале окисляться дальше до дикатиона хиноидной структуры. В присутствии пиридина, который может вызывать быструю реакцию отщепления протона от атома азота в этом катион-радикале, образуется 9,9′-бикарбазил.

Производные пиридина. Пиридин полярографически не восстанавливается и с большим трудом окисляется на платиновом электроде в ацетонитриле. Однако в 10 %-й серной кислоте он может быть восстановлен на свинцовом катоде до пиперидина [156], причем выход пиперидина в очень большой степени зависит от чистоты свинца и других компонентов. Побочным продуктом электролиза являются α,α′- и γ,γ′-бипиперидилы. В апротонных средах восстановление пиридина может приводить к димеру [157].

Реакцией, определяющей предельный анодный потенциал пиридина, содержащего в качестве фонового электролита перхлорат, является, по-видимому, окисление пиридина до ониевого иона, который в присутствии избытка пиридина дает перхлорат *N*-(пиридил-2)пиридиния [158].

Наличие заместителей может облегчать окисление или восстановление пиридиновых систем. Электроноакцепторные заместители, например этоксикарбонильные группы, облегчают восстановление, тогда как метоксигруппы, например, способствуют окислению. Положительный заряд на атоме азота также облегчает восстановление ядра, но при этом заряженное пиридиновое кольцо в свою очередь облегчает восстановление электроноакцепторных заместителей. В тех случаях, когда направление электродной реакции зависит от pH, в кислой среде обычно происходит восстановление заместителей, а в щелочной — восстановление ядра [159].

Присутствие двух метоксигрупп в пиридиновом кольце повышает его способность к анодному окислению. В щелочном метанольном растворе основным продуктом окисления 2,6-диметоксипиридина являются 2,3,5,6-тетраметоксипиридин и пентаметоксипроизводное, имеющее, по-видимому, хиноидную структуру (уравнение 18.32).



(18.32)

Производные пиридинкарбоновых кислот восстанавливаются полярографически как в кислых, так и в щелочных растворах, причем в последних восстановлению подвергается ядро. В том случае, когда препаративное электровосстановление на ртутном электроде проводили [159, 160] в щелочной среде, наблюдалось образование 1,4-дигидропиридина. В кислой среде восстановление производных изоникотиновой кислоты протекает по карбоксигруппе (см. разд. 18.3.4).

Соли пиридиния, как правило, способны восстанавливаться полярографически в щелочном растворе. Считают [161—164], что продуктами этой реакции являются производные димерного дигидропиридина. Дальнейшее восстановление приводит к

1,4-дигидропроизводному. Структура димерного продукта была установлена лишь в нескольких случаях. В частности, восстановление катиона 1,2,6-триметил-3,5-диэтоксикарбонилпиридиния приводит к смеси изомеров. Менее стабильный изомер (2,4′-димер) подвергается перегруппировке через образование двух пиридильных радикалов и их последующую димеризацию в термически более стабильный 4,4′-димер [165].

В протонной и апротонной средах соли 1-алкил-4-метоксикарбонилпиридиния восстанавливаются до довольно стабильных радикалов [166]. В ДМФА такой радикал подвергается обратимому восстановлению до аниона, который является хорошим донором электронов [167]. Радикалы, образующиеся при электровосстановлении 2- и 3-изомеров, менее стабильны и легко димеризуются [166].

Соли *N*-метилпиридиния и *N*-метилхинолиния [168] в щелочной среде, содержащей трикалийгексацианоферрат, могут быть окислены соответственно до *N*-метилпиридона-2 и *N*-метилхинолона-2. Эта реакция протекает, по-видимому, по непрямому механизму, включающему окисление псевдооснования гексацианоферратом, который снова окисляется на аноде.

Восстановление четвертичных производных амида никотиновой кислоты, которые можно рассматривать как модельные аналоги фосфопиридиновых нуклеотидов, неоднократно исследовалось методами полярографии [160, 161, 169—175] и электролиза. В области pH 4—7 эти соединения дают на полярограммах одну одноэлектронную волну, тогда как в щелочной среде наблюдаются две одноэлектронные волны. Электролиз при контролируемом потенциале (—1,2 В), отвечающем предельному току первой волны восстановления 1-метил-3-карбамоил- или 1-бензил-3-карбамоилпиридиниевых ионов в фосфатном буферном растворе, дает смесь димерных продуктов, содержащую наряду с несимметричными димерами [175] дистереоизомерные димеры типа 6,6′- [160] и 4,4′- [174].

Восстановление аналогов NAD^+, замещенных по N-1 бензильной или метильной группой, при потенциале второй волны (—1,8 В) приводит, по данным спектроскопии ЯМР, к 1,6-дигидросоединению, которое довольно легко изомеризуется в 1,4-дигидропроизводное. Аналоги 1-фенил-NAD^+ легко восстанавливаются до 1,4-дигидросоединений [175].

Аналогичные результаты были получены при электролизе пиридиновых нуклеотидов [176—181]. Однако предполагают, что образующиеся при этом продукты имеют структуру 4,4′-димеров. Активность продуктов восстановления в качестве коферментов зависит от условий эксперимента. В некоторых случаях продукт восстановления был полностью неактивен, тогда как в других случаях было получено частично или полностью активное вещество. Наибольшей активностью отличался продукт непрямого восстановления TPN [181] (см. гл. 26). Биохимически активный продукт был получен в результате восстановления

трифосфопиридиннуклеотида, вызванного восстановлением метилвиологена в присутствии ферридоксин : TPN — редуктазы.

Исследовано также окисление аналогов восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (NAD) [182]. Полученные результаты соответствуют образованию пиридиниевой соли по механизму *ECE*. Непрямое окисление NAD (и восстановление NAD+) рассмотрено в разд. 18.2.11.

Хинолин, изохинолин, акридин. Полярографическое восстановление производных хинолина и изохинолина протекает аналогично восстановлению соединений пиридина, но потенциалы, необходимые для их восстановления, как правило, менее отрицательны.

Восстановление хинолина до дигидро- и тетрагидрохинолинов на различных электродах в серной кислоте изучено методом электролиза при контролируемом токе [183]. Реакция протекает с высоким выходом по току на электродах с высоким перенапряжением водорода (например, на свинцовом электроде), но не на платине, где перенапряжение водорода мало.

При восстановлении хинолинов, изохинолинов и других гетероциклических соединений в апротонной среде в присутствии CO_2, может быть осуществлено их электрохимическое карбоксилирование. Поскольку скорость карбоксилирования во многих случаях выше скорости отщепления хлора из соответствующих хлорпроизводных гетероциклических соединений, то эти соединения можно, особенно при низкой температуре, карбоксилировать без потери атома хлора [184]. Восстановление хинолина и изохинолина в NH_3 [185] или ДМФА [186] в присутствии алкилгалогенидов приводит к алкилированным продуктам.

Интересно, что дигидроизохинолин, как и 3,4-дигидропапаверин, восстанавливается легче, чем исходное соединение [187]; при этом происходит насыщение связи C=N. В неводных средах 2-алкил-3,4-дигидрохинолиниевые соли могут быть подвергнуты восстановительному бензилированию по C-1 [58].

Анодное окисление хинолина на платиновом аноде в 75 %-й серной кислоте дает с выходом 77 % хинолиновую кислоту [188]. Аналогично ведут себя хинолины, имеющие заместители в положении 3 гетероароматического кольца, тогда как 2- и 4-замещенные производные образуют смолообразные продукты [189].

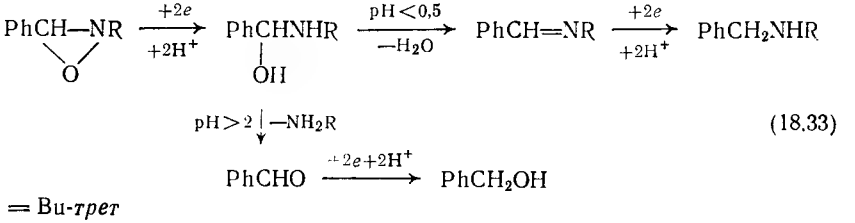
Акридин восстанавливается полярографически как в кислой, так и в щелочной средах [190]. В сильнокислой среде на полярограмме наблюдалась одна одноэлектронная волна, а после препаративного восстановления был выделен 9,9′-димер [2]. В менее кислой и в щелочной средах наблюдаются две одноэлектронные волны.

Анодное окисление на платиновом электроде 9,9-замещенных 9,10-дигидроакридинов в ацетонитриле, содержащем тетрабутиламмонийперхлорат, дает катион-радикал, который димеризуется с образованием 2,2′-биакридановой системы. Димер такого типа далее окисляется до хиноидной системы [191].

Акридизиниевые и фенантридизиниевые системы восстанавливаются аналогично акридину [192].

18.2.4. Соединения, содержащие один атом кислорода и один атом азота

Оксазиридины. Оксазиридины относятся к числу очень легко восстанавливающихся соединений, и их полярографические волны наблюдаются при потенциалах, близких к потенциалу растворения ртути [193]. В ходе восстановления оксазиридинов образуются геминальные аминоспирты, которые при низких pH отщепляют молекулу воды с образованием основания Шиффа, а при более высоких pH теряют амин, давая карбонильное соединение. Примером может служить восстановление 2-*трет*-бутил-3-фенилоксазиридина (уравнение 18.33).



(18.33)

R = Bu-*трет*

Оксазолы, изоксазолы. Арилоксазолы восстанавливаются при довольно отрицательных потенциалах [от —1,9 до —2,1 В (отн. нас. КЭ)] [194]. Электродная реакция обычно протекает с участием шести электронов, однако процесс восстановления 2-(нафтил-1)-5-фенилоксазола является двухэлектронным.

В ДМФА восстановление дифенилоксазола протекает в две одноэлектронные стадии; на первой стадии образуется довольно стабильный анион-радикал, а на второй, по-видимому, — дигидропроизводное [195]. 3,5-Дифенилизоксазол в ДМФА восстанавливается до 1-имино-3-оксо-1,3-дифенилпропана [1б].

Бензизоксазолы. При восстановлении этих соединений в кислой среде на полярограмме имеются две волны. Восстановление 3-метилбензизоксазола при потенциале, соответствующем подножию первой волны, дает с хорошим выходом *о*-аминоацетофенон [16]; вторая волна отвечает восстановлению этого соединения. В щелочной среде наблюдается одна трехэлектронная волна; в реакционной смеси присутствуют несколько продуктов димеризации [35].

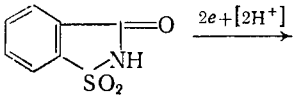
Оксазины. N-формил-1,4-оксазины, например морфолин, могут подвергаться в метанольном растворе анодному окислению до 3-метоксипроизводных, от которых в кислой среде отщепляется метанол с образованием *N*-ациленаминов; последние могут представлять определенный интерес для органического синтеза [196]. Аналогично ведут себя и другие ацилированные вторичные амины, такие, как производные пирролидина, пиперидина и тетрагидроизохинолина [197].

18.2.5. Соединения, содержащие один атом серы и один атом азота

Тиазолы. Тиазол и его алкил- или арилпроизводные полярографически не восстанавливаются. Однако введение в тиазольное ядро электроноакцепторных групп может придать ему способность к восстановлению. Производные тиазолкарбоновой-2 кислоты восстанавливаются в щелочной среде; как полагают, восстановлению подвергаются их ядра [198].

Многие соли тиазолиния способны восстанавливаться полярографически [199—201]. В частности, иодид 3-метилбензотиазолиния [199] дает одну волну восстановления, а его препаративное восстановление протекает с участием от одного до двух электронов и приводит к смеси 2,3-дигидро-3-метилбензотиазола и его димера. Наличие арильных групп в положении 2 затрудняет димеризацию [200]. При использовании в качестве фонового электролита тетраэтиламмонийперхлората ион 2-метил-3-этилбензотиазолиния дает две одноэлектронные волны [201].

Изотиазолы. Бензолсульфонамиды, имеющие сильные электроноакцепторные заместители, в щелочной среде могут быть восстановлены на ртутном капающем электроде до аммиака, диоксида серы и замещенного бензола [136]. Так, при восстановлении сахарина первичной электродной реакцией является разрыв связи углерод—сера, за которой следуют химические реакции (уравнение 18.34). В кислой среде восстановление протекает так же, как и в случае фталимида, с восстановлением на первой стадии карбонильной группы [202].



$$\xrightarrow{2e+[2H^+]} PhCONH_2 + SO_2 \qquad (18.34)$$

Тиазины. Простые тиазины методом полярографии не изучали. Известно [203], что некоторые производные фенотиазина окисляются в разбавленной серной кислоте на аноде из золота. Оказалось, что продуктом этой реакции является сульфоксид, а не *N*-оксид.

В ацетонитриле окисление фенотиазина протекает в две одноэлектронные стадии. Образующийся на первой стадии катион-радикал либо отщепляет протон и окисляется до фенотиазониевого иона, выделяемого в виде перхлората [204, 205], либо димеризуется по атому азота или С-3 [206].

Восстановление солей 1,3-тиазиния в ацетонитриле дает 6,6′-би-1,3-тиазинилы. На платиновом электроде 6,6′-би-1,3-тиазинилы окисляются до тиазиниевых солей, тогда как дегидрирование хлоранилом дает 6,6′-би-1,3-тиазинилиден [207].

18.2.6. Соединения, содержащие два атома кислорода или серы

При восстановлении этилентритиокарбоната в ДМФА образуется анион-радикал, от которого затем отщепляется этилен

[208]. (Эта реакция аналогична другим реакциям восстановительного отщепления.) Содержащий серу фрагмент реагирует со вторым анион-радикалом, давая дианион бис(тритиокарбоната).

Электрохимическое восстановление 4,5-ди(алкилтио)-1,3-дитиолона-2 в апротонной среде сопровождается алкилированием и приводит к образованию с почти количественным выходом тетра(алкилтио)этиленов. Аналогичные продукты образуются, хотя и с более низким выходом, и при восстановлении 4,5-ди(алкилтио)-1,3-дитиолтионов-2 [209]. В ацетонитриле, содержащем перхлорат, вольтамперометрическое окисление 1,4-диоксинов и 1,4-дитиинов дает на первой одноэлектронной стадии катион-радикал, а на второй — дикатион. 1,4-Диоксины и 1,4-дитиины являются типичными представителями гетероциклических соединений с избытком π-электронов, в то время как соответствующие дикатионы имеют шесть π-электронов; относительная стабильность этих дикатионов связана с их «ароматическим» характером [210].

Катион-радикал дибензодиоксина может быть получен электрохимически и выделен в виде стабильного перхлората [211]. Однако в среде, содержащей воду, образуются продукты гидроксилирования и дальнейшего окисления.

18.2.7. Соединения, содержащие два атома азота

Диазирины. В кислой среде диазирины подвергаются четырехэлектронному полярографическому восстановлению до геминального диамина, который гидролизуется с образованием карбонильного соединения, тогда как в щелочной среде их двухэлектронное восстановление приводит к диазиридину [212]. Восстановление диазиридинов протекает только в кислой среде и сопровождается расщеплением связи N—N [213]; в щелочной среде они могут быть электрохимически окислены до диазиринов [212].

Протонированный диазиридин восстанавливается легче, чем диазирин, который является слишком слабым основанием, чтобы протонироваться в водном растворе. В щелочной среде, где оба соединения находятся в непротонированной форме, легче протекает восстановление диазирина. Исходя из этого, понятно, почему было трудно получить хороший выход диазиридина путем химического или каталитического восстановления диазирина. Чтобы такое восстановление протекало с высоким выходом диазиридина, его следует проводить в щелочной среде.

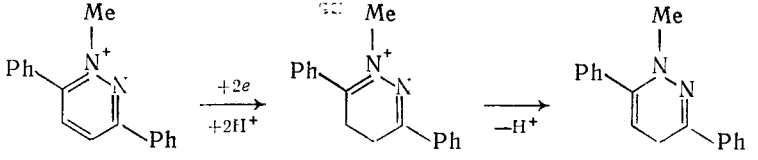
Ди-*трет*-бутилдиазиридиндион в ДМФА, содержащем тетраэтиламмонийбромид, восстанавливается с расщеплением связи N—N и образованием N,N′-ди-*трет*-бутилмочевины. Восстановительное расщепление связи в непротонированном соединении возможно из-за наличия карбонильной группы, обладающей электроноакцепторными свойствами [214].

Пиразолы. Восстановление пиразолинов изучено методом полярографии в смеси ДМФА — бензол — метанол (2 : 2 : 1), содержащей тетраэтиламмонийиодид. Полярографические данные указывают на наличие процесса двухэлектронного восстановления связи C=N [215]. В ДМФА соответствующим образом замещенные пиразолы могут быть восстановлены до Δ^4-пиразолинов [216].

При анодном окислении 1-фенилпиразолинов в ацетонитриле, не содержащем специально введенного основания, образующийся первоначально катион-радикал вступает в реакцию димеризации по C-3 с образованием N,N′-дифенил-3,3′-бипиразолинила. В тех же случаях, когда при этом атоме углерода имеются заместители, димеризация протекает с участием атома углерода в *пара*-положении фенильной группы, если он не имеет заместителя, и приводит к производным бис(пиразолинил-1)бифенила, которые подвергаются дальнейшему окислению. В присутствии основания, например пиридина, образуется 1-фенилпиразол [217—219].

Пиридазины. Пиридазины восстанавливаются полярографически [220, 221], причем часто в несколько стадий. Продуктом первой стадии, как правило, является дигидропиридазин; он существует в различных таутомерных формах, наиболее стабильными из которых обычно являются 1,4- и 4,5-дигидропиридазины [220]. Дальнейший процесс восстановления осложнен тем, что таутомерные формы могут восстанавливаться по-разному и при различных потенциалах, а также тем, что скорость превращения данного таутомера в наиболее легко восстанавливающийся таутомер может быть как выше, так и ниже скорости дальнейшего восстановления.

После двухэлектронного восстановления в кислой среде иодида 1-метил-3,6-дифенилпиридазиния экстракцией нейтрального раствора был выделен [220] 1,4-дигидро-1-метил-3,6-дифенилпиридазин (уравнение 18.35). В то же время было установлено, что в трифторуксусной кислоте 1,4-дигидро-3,6-дифенилпиридазин превращается в 4,5-дигидропроизводное [95], и, следовательно, в кислой среде может преобладать именно этот таутомер.

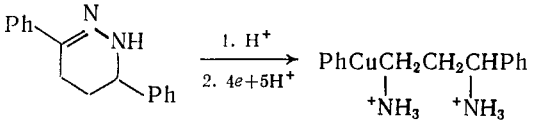


(18.35)

Механизм восстановления ди- и тетрагидропиридазинов и пиридазинонов в кислой среде становится более понятным, если принять во внимание их сходство с гидразонами. Как уже отмечалось, первой стадией процесса является гидрогенолиз связи азот—азот. Описано [94, 95] восстановление 5-*трет*-бутил-1,4-дигидро-1-метил-3,6-дифенилпиридазина до пиррола. При более

отрицательных потенциалах из пиридазинов можно получить пирролины и пирролидины.

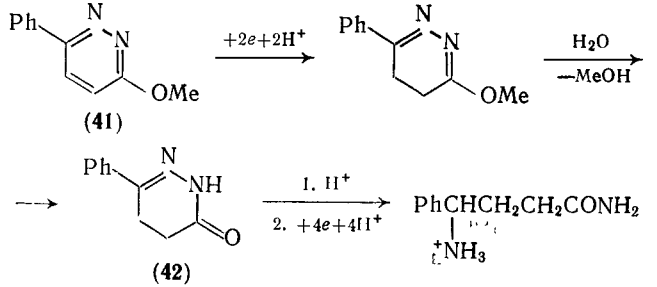
Структура 2,3,4,5-тетрагидро-3,6-дифенилпиридазина (**39**) аналогична структуре бензилгидразона пропиофенона; вследствие этого в кислых средах на его полярограммах наблюдается четырехэлектронная волна образования соединения (**40**).



(18.36)

(**39**) (**40**)

Восстановление 6-диметиламино-3-фенилпиридазина в ацетатном буферном растворе при потенциалах первой волны дает с высоким выходом 4,5-дигидропроизводное [220]. Аналогичным образом восстанавливаются и другие пиридазины [220], например 3-фенил-6-метоксипиридазин (**41**) и 3-метил-6-хлорпиридазин. Однако в этих случаях образующиеся дигидропиридазины довольно нестабильны и могут отщеплять метанол или хлороводород, образуя соответствующий 4,5-дигидропиридазинон (**42**), дальнейшее восстановление которого сопровождается раскрытием цикла (см. гл. 22).



(**41**)

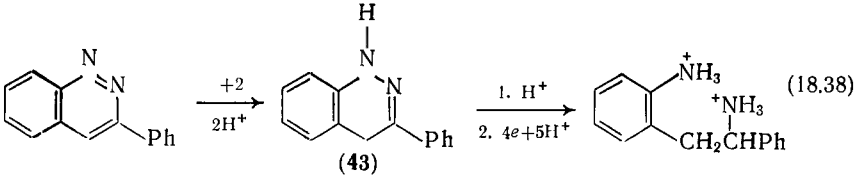
(**42**) (18.37)

В щелочной среде 3,6-дифенилпиридазин дает двухэлектронную полярографическую волну, за которой в сильнощелочных растворах следует близко расположенная вторая волна меньшей высоты. Препаративное восстановление при потенциалах второй волны дает 2,3,4,5-тетрагидро-3,6-дифенилпиридазин (**39**). Предполагали [95], что первичным продуктом восстановления является 1,2-дигидропиридазин, который претерпевает таутомерное превращение в 4,5-дигидропроизводное. Это соединение в свою очередь подвергается дальнейшему восстановлению, аналогично тому, как это имеет место в случае бензальдегидазина [92]. В ДМФА 3,6-дифенилпиридазин может быть подвергнут восстановительному ацетилированию [245] или карбоксилированию [184].

Циннолины. Восстановление циннолинов протекает, как правило, в две и более стадии [69]. На первой стадии восстановления арил- или алкилзамещенных циннолинов образуются

1,4-дигидроциннолины. Этот процесс необратим. Насыщение связи N=N протекает только в случае бензо[*c*]циннолина. Данная реакция аналогична процессу восстановления азобензола до гидразобензола и полярографически почти необратима [222].

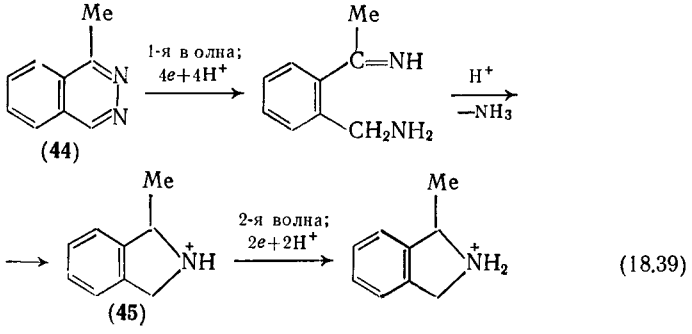
1,4-Дигидроциннолины можно рассматривать как циклические фенилгидразоны, и их электрохимическое поведение вполне согласуется с существующими представлениями о том, что восстановлению может подвергаться только протонированная форма и что продуктами первой двухэлектронной стадии являются амин и имин. Если образующийся имин способен восстанавливаться при потенциале гидрогенолиза связи азот — азот (см. гл. 22), то его восстановление приводит к амину. В противном случае происходит циклизация в индол, если только налагаемый потенциал недостаточно отрицателен для того, чтобы процесс дальнейшего восстановления имина мог конкурировать с реакцией циклизации. Механизм реакции сужения кольца с образованием индолов был рассмотрен выше. Восстановление 1,4-дигидро-3-фенилциннолина (**43**) протекает с участием четырех электронов (уравнение 18.38).



(43) (18.38)

Производные 1,2-дигидроциннолина могут быть получены по реакции восстановительного ацилирования циннолина в ДМФА [245].

Фталазины. Восстановление этих соединений в кислом растворе несколько отличается от восстановления циннолинов. В частности фталазин в кислом растворе дает шестиэлектронную волну [223], отвечающую, по-видимому, образованию 1,2-ди(аминометил)бензола; для получения этого диамина в качестве среды необходимо использовать 6 н. хлороводородную кислоту [96]. Восстановление 1-метилфталазина (**44**) протекает по уравнению (18.39). Проводя электролиз при —0,65 В (отн. нас. КЭ), можно получить 1-метилизоиндол (**45**).



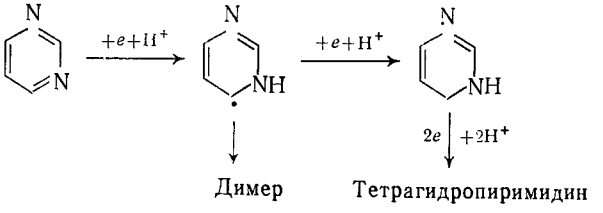
(18.39)

В кислой среде 4-диметиламино-1-фенилфталазин может быть подвергнут четырехэлектронному восстановлению до 2-(1-амино-1-фенилметил)-*N*,*N*-диметилбензамидина [224], который при более высоких значениях pH дает 3-имино-1-фенилизоиндолин. Последний в свою очередь также может подвергаться четырехэлектронному восстановлению до 1-фенилизоиндолина. После восстановления при потенциале первой волны 4-метокси-1-фенилфталазина можно выделить циклический имидоэфир, 3-метокси-1-фенилизоиндол, который может быть восстановлен далее до 1-фенилизоиндолина.

Полярографическое восстановление фталазина в щелочной среде протекает с участием двух электронов, однако препаративный электролиз в зависимости от условий приводит либо в основном к продуктам димеризации, образующимся в результате одноэлектронного восстановления, либо к 1,2-дигидрофталазину. При более отрицательном потенциале 1,2-дигидрофталазин восстанавливается до 1,2,3,4-тетрагидрофталазина, который может быть окислен электрохимически до 1,2-дигидрофталазина. Таким образом, электролиз является удобным методом синтеза 1,2-дигидрофталазина [96, 225]. Показано [96], что образование димерных продуктов при восстановлении иодида 2-метилфталазиния происходит скорее всего с участием атома углерода, а не атома азота.

Направление процесса восстановления замещенных фталазинов зависит от природы заместителей. Так, 1-метилфталазин (**44**) в щелочной среде восстанавливается до 3,4-дигидро-1-метилфталазина, тогда как 4-диметиламино-1-фенилфталазин восстанавливается до 1,2-дигидро-4-диметиламино-1-фенилфталазина.

Пиримидины. В кислой среде пиримидин [226—230] дает две одноэлектронные полярографические волны. В нейтральной среде наблюдаются две двухэлектронные волны, тогда как в щелочной среде восстановление протекает с участием четырех электронов (уравнение 18.40). При восстановлении 4-метилпиримидина образуется 6,6′-димер [101]. Структура тетрагидропиримидина не доказана. Аналогично восстанавливается и 2-аминопиримидин, но дигидропиримидин дальнейшему восстановлению не подвергается.



(18.40)

Восстановление 2-фенилпиримидинов существенно отличается от описанного выше. В кислой среде оно протекает с

участием четырех электронов и приводит к 2-фенилпирролам и аммиаку [101].

Хиназолины. Полярографическое поведение хиназолина [231] осложнено гидратацией хиназолиниевого иона. Гидратированный катион не восстанавливается, и в кислой области значений pH высота волны частично определяется скоростью его дегидратации. Это обстоятельство было использовано для определения скорости дегидратации этого катиона при различных pH [231].

Восстановление хиназолина аналогично восстановлению пиримидина (см. выше). В щелочной среде его восстановление протекает в несколько стадий и приводит к 1,2,3,4-тетрагидрохиназолину. 4-Гидроксихиназолин [220, 232, 233] восстанавливается в слабощелочной или нейтральной среде. Процесс его восстановления подобен восстановлению дигидрохиназолина до тетрагидрохиназолина. При более высоких концентрациях был выделен и продукт димеризации по C-2 [232—234].

Пиразины, хиноксалины, феназины. Пиразин и продукт его восстановления, 1,4-дигидропиразин, образуют систему, которая на ртутном электроде ведет себя почти обратимо [235, 236]. В кислой среде наблюдаются две одноэлектронные волны, что указывает на определенную стабильность продукта одноэлектронновосстановления, имеющего структуру семихинонового типа. В случае замещенных пиразинов первоначально образующийся 1,4-дигидропиразин может таутомеризоваться в менее легко окисляющийся 1,2- или 1,6-дигидропиразин. Скорость таутомеризации зависит от pH [237].

Электрохимическое восстановление 2,3-замещенных 5,6-дигидропиразинов приводит к 1,4,5,6-тетрагидропиразинам [238].

Система диимин — ендиамин аналогична системе диол — ендиол. Интересно, что 5,6-дигидропиразины восстанавливаются несколько легче, чем пиразины.

Хиноксалин [238—244] восстанавливается до 1,4-дигидрохиноксалина, который может быть вновь обратимо окислен до хиноксалина. 2-Метилхиноксалин восстанавливается до 3,4-дигидро-2-метилхиноксалина [241], тогда как 2-фенилхиноксалин дает 1,2-дигидро-2-фенилхиноксалин. Первоначально возможно образование 1,4-дигидрохиноксалинов, но затем они превращаются в более стабильные таутомеры. Восстановление 2,3-дифенилхиноксалина приводит к *цис*-1,2,3,4-тетрагидро-2,3-дифенилхиноксалину; 1,4-дигидросоединение превращается в 1,2-дигидропроизводное, которое может подвергаться дальнейшему восстановлению [241]. Восстановление 1,2-дигидро-2,3-диметилхиноксалина в кислой среде протекает с раскрытием кольца и образованием 2-(2-аминофенилимино)бутана, который гидролизуется до *о*-фенилендиамина и бутанона-2 [243].

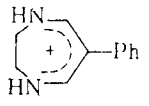
Восстановление хиноксалина в ДМФА в присутствии уксусного ангидрида [245] дает 1,4-диацетил-1,4-дигидрохиноксалин. При повторном окислении этого соединения на платиновом электроде в ацетонитриле регенерируется хиноксалин и образуется

ион ацетилия [246]. Аналогичным образом могут быть осуществлены реакции восстановительного алкилирования феназина, приводящая к 5,10-диалкил-5,10-дигидрофеназину, и ацилирования пиразина, в результате которой образуется соответствующее 1,4-дигидропроизводное [247].

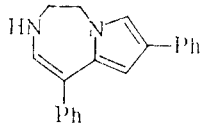
Окисление 5,10-дигидро-5,10-диметилфеназина в ацетонитриле протекает в две последовательно обратимые одноэлектронные стадии; при окислении в более нуклеофильных растворителях или в присутствии нуклеофила образующийся первоначально дикатион взаимодействует с нуклеофилом как метилирующий агент [248] и превращается в катион 5-метилфеназиния.

Нафтиридины. 1,5-Нафтиридин восстанавливается полярографически во всей области значений pH [249—251]. Результаты макроэлектролиза свидетельствуют о том, что восстановление протекает с участием приблизительно одного электрона и сопровождается димеризацией. Структура продуктов восстановления не установлена. Четвертичная соль 1,5-нафтиридина [249], а также 1,6-, 1,7-, 1,8-, 2,6- и 2,7-нафтиридины [250, 251] восстанавливаются полярографически.

Диазепины. Электровосстановление соли 2,3-дигидро-6-фенилдиазепиния (**46**) в ДМФА на фоне тетрапропиламмонийперхлората протекает с затратой электричества 1 F/моль и приводит к пирролодиазепину (**47**). Образование соединения (**47**) можно объяснить димеризацией первоначально образующегося анион-радикала с последующим внутримолекулярным замещением этилендиамина [252].



(46)



(47)

Как 1,4- [253—255], так и 1,5-бензодиазепины [256] восстанавливаются полярографически. Исследование 1,5-бензодиазепина осложнено его нестабильностью в водном растворе. 1,4-Бензодиазепины, как и 2-метиламино-5-фенил-7-хлор-3*H*-1,4-диазепиноксид-4 в кислой среде восстанавливаются в три стадии. Механизм первых двух стадий — восстановление *N*-оксидной группы и насыщение дифенилметиленамина — ясен. Механизм третьей стадии, заключающейся в восстановительном сужении кольца с образованием 3,4-дигидро-2-метил-4-фенил-6-хлорхиназолина, является более спорным [16, 100].

При восстановительном ацетилировании в ацетонитриле некоторых производных 1,5-бензодиазепина, синтезированных конденсацией *о*-фенилендиамина с 4,6-диметилбицикло [3.3.1]нонадиена-3,6-диона-2,8, получены замещенные барбараланы [257].

18.2.8. Соединения, содержащие один атом кислорода и два атома азота

Оксадиазолы. Арилоксадиазолы [194] восстанавливаются при довольно отрицательных потенциалах. Показано, что их восстановление может протекать с участием как четырех, так и шести электронов, причем в некоторых случаях в две стадии. Предполагают, что четырехэлектронное восстановление симметричных диарилоксадиазолов приводит к оксадиазолидинам.

Бензофуразан. Полярографическое восстановление этого соединения во всей области pH протекает с участием шести электронов [258] и приводит предположительно к *о*-фенилендиамину. Можно ожидать, что при восстановлении на макроэлектроде в кислой среде будут протекать побочные реакции конденсации, как и при восстановлении *о*-динитробензола [36].

Сидноны. 3-Фенилсидноны восстанавливаются полярографически как в кислой, так и в щелочной средах. В кислой среде на восстановление одной молекулы расходуется шесть электронов, тогда как в щелочной — четыре [259]. В кислой среде образуются α-аминокислоты, в щелочной — α-гидразинокислоты.

18.2.9. Соединения, содержащие один атом серы и два атома азота

1,3,4-Тиадиазолы. Тиадиазолы часто могут восстанавливаться полярографически [95, 260], но лишь восстановление немногих из них было исследовано методом электролиза при контролируемом потенциале. Высота полярографической волны 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазола отвечает двухэлектронному восстановлению до дигидропроизводного, которое, вероятно, гидролизуется до тиобензоилгидразона бензальдегида (**48**). Это соединение способно восстанавливаться при потенциале восстановления исходного диазола (уравнения 18.41, 18.42). Третья волна соответствует восстановлению тиобензамида [44].

$$\underset{\textbf{(48)}}{\mathrm{PhCSNHN{=}CHPh}} \xrightarrow[\text{1-я волна}]{+2+2\mathrm{H^+}} \mathrm{PhCSNH_2} + \mathrm{HN{=}CHPh} \qquad (18.41)$$

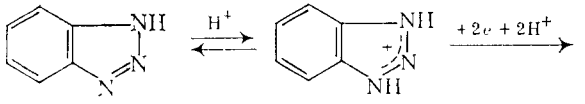
$$\mathrm{PhCH{=}NH} \xrightarrow[\text{2-я волна}]{+2e+2\mathrm{H^+}} \mathrm{PhCH_2NH_2} \qquad (18.42)$$

Бензо-2,1,3-тиадиазолы. Восстановление этих соединений [261, 262], как и соответствующих селенодиазолов, протекает с участием шести электронов и приводит к образованию *о*-фенилендиамина и соответственно сероводорода или селеноводорода.

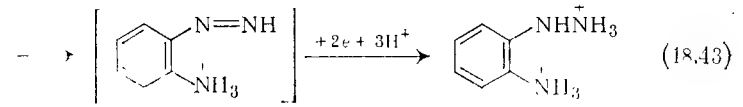
18.2.10. Соединения, содержащие три атома азота

Бензотриазолы. В кислой среде бензотриазолы (**49**) способны восстанавливаться, тогда как в щелочной среде восстанавливаются только 2-замещенные производные. Для описания механизма восстановления в кислом растворе предложена схема

(18.43) [83]. Хотя выделить соединение (**50**) нельзя, так как оно восстанавливается легче, чем бензотриазол, но в процессе электролиза небольшие его количества могут быть обнаружены с помощью полярографии. *о*-Аминофенилгидразин (**51**) имеет три нуклеофильных центра и может служить ценным промежуточным продуктом в синтезе гетероциклических соединений [83, 263].



(49)



(18.43)

(50) (51)

В щелочной среде 2-метилбензотриазол восстанавливается до 1,3-дигидропроизводного, которое может быть вновь анодно окислено до исходного соединения [83]. В кислой среде восстановление дигидробензотриазола приводит к фенилдиимиду; это соединение в щелочной среде не циклизуется.

Триазанафталины. Бензо-1,2,4-триазины и дигидробензотриазины образуют окислительно-восстановительную систему, которая в условиях полярографии ведет себя почти обратимо [26, 95]. Дальнейшее восстановление дигидробензотриазинов до бензимидазолов было рассмотрено выше; 3-алкилдигидробензотриазины к дальнейшему полярографическому восстановлению, как правило, не способны, тогда как незамещенные и 3-фенилзамещенные восстанавливаются.

Пиридо[2,3-*b*]пиразины [264] при восстановлении в апротонной среде образуют на первой стадии 1,4-дигидропроизводное, которое может подвергаться таутомерному превращению в 1,2- и 5,8-дигидропроизводные; в присутствии уксусного ангидрида выделено 5-ацетил-5,8-дигидропроизводное.

Следует ожидать, что и другие триазанафталины также будут восстанавливаться и что наиболее важным фактором, определяющим потенциал восстановления, будет расположение атомов азота в молекуле.

18.2.11. Соединения, содержащие четыре атома азота

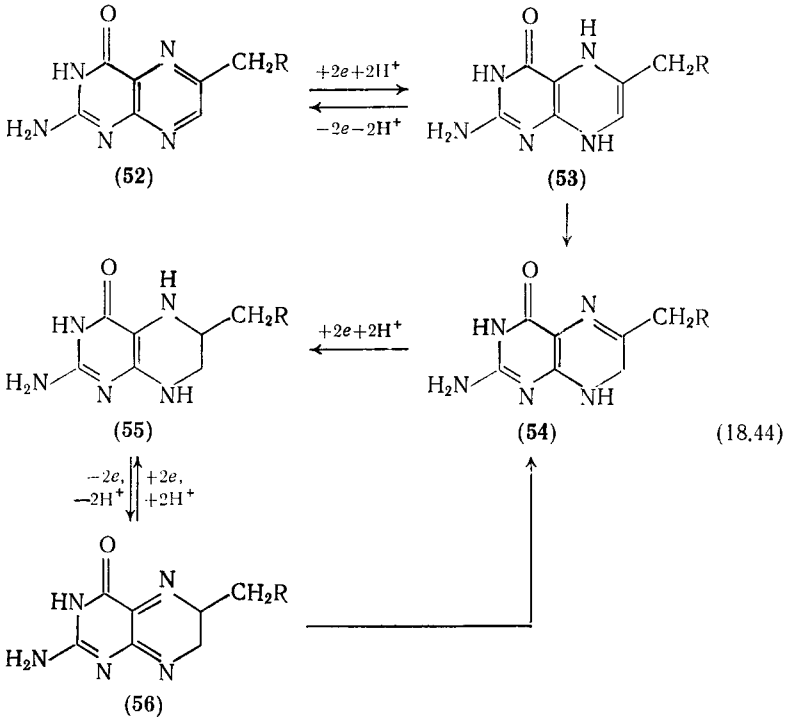
Восстановление протекает тем легче, чем больше атомов азота находится в гетероароматическом ядре. Если шестичленный цикл гетероароматической системы содержит два (или более) атомов азота, то такое соединение способно восстанавливаться, по крайней мере, в кислой среде, а если два атома азота в таком цикле занимают *пара*-положения, то поведение соответ-

ствующей окислительно-восстановительной системы будет близко к обратимому.

Соли тетразолия. Восстановление солей тетразолия, как правило, протекает с участием четырех электронов [265]; за первой стадией процесса, которой является, по-видимому, расщепление связи N—N, следует восстановление связи N=N. В зависимости от природы заместителей продукт четырехэлектронного восстановления может быть способен восстанавливаться далее. В щелочной среде возможно образование формазанов.

Пурин и птеридин. Электрохимическое восстановление пурина [266], рассмотренное в обзорах [227, 228], протекает только в кислой среде в отличие от восстановления пиримидина и хиназолина. Восстановление в кислой среде протекает в две двухэлектронные стадии, первая из которых приводит к 3,4-дигидропроизводному, а вторая — к тетрагидропроизводному, гидролизующемуся далее с образованием формальдегида и производного имидазола.

Электрохимическое поведение птеридина сходно с поведением хиноксалина [267]. Восстановлению подвергается пиразиновое кольцо и, как и в хиназолине, двойная связь в положении 3, 4 может гидратироваться [228, 267]. На первой, обратимой стадии восстановления 3,4-дигидро-2-амино-6-метилптеридинона-4 (**52**; R = H) образуется 5,8-дигидропроизводное (**53**), которое в результате зависящей от pH реакции таутомеризации превращается в более стабильное 7,8-дигидросоединение (**54**). В кислой и нейтральной среде соединение (**52**) восстанавливается до 5,6,7,8-тетрагидропроизводного (**55**), которое может быть окислено до дигидросоединения хиноидной структуры (**53**); таутомеризация соединения (**56**) приводит к соединению (**54**) [268, 269].



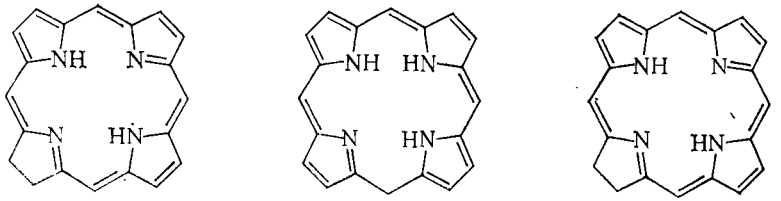
(52) (53) (55) (54) (56) (18.44)

Окислительно-восстановительные пары (**52**)/(**53**) и (**56**)/(**55**) использовали в качестве переносчиков в реакциях переноса электрона на большие молекулы биологически активных соединений [270].

Первая стадия восстановления фолиевой кислоты [**52**; R = $= NHC_6H_4CONHCH(COOH)(CH_2)_2COOH$] протекает так же, как восстановление соединения (**52**; R = H); в кислой среде 5,8-дигидрофолиевая кислота восстанавливается с расщеплением связи C-7—N-8 и образованием соединения (**54**; R = H) [268]. В нейтральной среде с малой буферной емкостью 7,8-дигидрофолиевая кислота может быть восстановлена до 5,6,7,8-тетрагидрофолиевой кислоты [271].

Пиразинопиразины. В водно-спиртовом растворе пиразино [2,3-*b*]пиразины восстанавливаются до 1,4(5,8)-дигидропроизводных [264]; в кислой среде за двухэлектронной волной следует четырехэлектронная, отвечающая восстановлению до гексагидропроизводного. В случае бензо- и дибензопроизводных первой стадией процесса также является двухэлектронное обратимое восстановление [272].

Порфины. При исследовании восстановления порфинов (**57**) методами полярографии и электролиза при контролируемом потенциале было показано, что полярографическое восстановление порфина протекает в две двухэлектронные стадии [273]. Восстановление ди(метоксикарбонил)мезопорфирина приводит к продукту, который легко вновь окисляется кислородом. На основании УФ-спектра католита, после проведения восстановления в оксиде дейтерия, можно показать, что продуктом восстановления является флорин (**58**), а не хлорин (**59**). Восстановление хлорина дает «хлорин-флорин».


(57) (58) (59)

В диметилформамиде порфины восстанавливаются в три или четыре одноэлектронные стадии, в результате которых образуются ионы, несущие соответственно один, два, три или четыре отрицательных заряда [274].

Анодное окисление порфина в алканонитрилах на платиновом электроде происходит в две двухэлектронные стадии [275];

окисление протекает за счет электронов неподеленных пар атомов азота.

Окисление при 0,45 В (отн. нас. КЭ) в ДМФА цинкового комплекса октаэтилпорфина в присутствии цианида с количественным выходом дает цианооктаэтилпорфирин. При более положительных потенциалах могут быть получены ди-, три- и тетрацианооктаэтилпорфирины [276].

18.3. Электродные реакции замещенных гетероциклических соединений

В данном разделе рассмотрены только такие процессы электролиза замещенных гетероциклических соединений, в которых в электродной реакции участвует непосредственно сам заместитель, и только те электродные реакции, которые в том или ином отношении протекают иначе, чем в случае соединений карбоциклического ряда.

18.3.1. Алкил- и алкенилзамещенные гетероциклы

Алкилпроизводные гетероциклических соединений с дефицитом π-электронов могут быть анодно окислены до карбоновых кислот. Так, например, при окислении 3-метилпиридина на платиновом аноде в 30 %-ной серной кислоте [188] или на свинцовом аноде в 7 н. серной кислоте [277] образуется никотиновая кислота с выходом 60 %; окисление в ряду пиразола протекает только с низкими выходами [278].

Метилпиридины и метилпиридин-*N*-оксиды вступают в реакцию с генерируемыми электрохимически в ДМФА пероксидионами с образованием карбоновых кислот, причем *N*-оксиды реагируют лучше, чем исходные соединения [279].

Хорошо изучена гидродимеризация активированных алкенов. Гетероароматические соединения, обладающие дефицитом π-электронов, активируют двойную связь аналогично циано- и этоксикарбонильным группам; вследствие этого винилпиридины способны подвергаться реакции гидродимеризации. При электролизе в слабощелочном растворе, содержащем *n*-толуолсульфонат метилтриэтиламмония и некоторое количество ДМФА, 4-винилпиридин [280] дает 1,4-бис(пиридил-4)бутан с выходом 82 %. Механизм этого процесса рассмотрен в гл. 20.

В тех случаях, когда гетероароматическое ядро содержит более одного атома азота, его восстановление должно протекать при потенциале, менее отрицательном, чем потенциал восстановления двойной связи. Однако какие-либо данные об электролизе таких соединений пока отсутствуют.

Этинилпиридины восстанавливаются полярографически [281] в среде, содержащей иодид тетраэтиламмония: 2-этинилпиридин при —1,72 В, 2-метил-5-этинилпиридин при —2,06 В (отн. нас. КЭ). Потенциалы восстановления этинилпиридинов очень близки к потенциалам восстановления соответствующих винильных соединений [282]. Аналогичные результаты были получены при

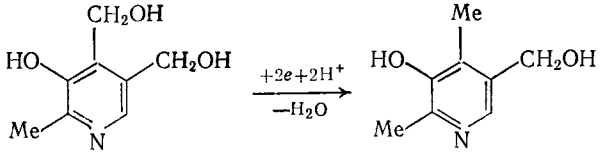
восстановлении соответствующих производных бензола [283]. Поэтому можно ожидать, что рассматриваемая электродная реакция будет заключаться в четырехэлектронном восстановлении этинильной группы до этильной.

18.3.2. Гидроксизамещенные гетероциклы

Гидроксипроизводные гетероциклических соединений могут быть разбиты на две группы в зависимости от того, является ли гидроксигруппа экзоциклической или нет. Гетероциклические соединения с гидроксигруппой в кольце могут существовать в двух таутомерных формах [284]: гидрокси- или оксо-форме, причем во многих случаях оксо-форма является преобладающей. Тем не менее независимо от положения прототропного равновесия все соединения в данном разделе будут рассматриваться как «гидроксильные соединения». Реакции фенольных соединений, например окислительная димеризация гидрокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина [285], здесь не обсуждаются.

(1) Соединения с гидроксигруппой в боковой цепи

Гидроксигруппы способны восстанавливаться только в тех случаях, когда они активированы электроноакцепторными группами, например фенацильной группой [286, 287]. Пиридиновое кольцо активирует связанные с ним заместители, причем в большей степени те, которые находятся в положениях 2 и 4. Примером этого может служить восстановление пиридоксола в аммиачном буферном растворе (pH 8,5—10) (уравнение 18.45) [288].



(18.45)

Еще одним примером процесса электрохимического удаления активированной гидроксигруппы, имеющего, по-видимому, довольно общий характер [291], является восстановительное отщепление ацетоксигруппы от заместителя при атоме С-3 в производных цефалоспорина С [289, 290].

(2) Соединения с гидроксигруппой в кольце

Восстановление такого рода соединений обычно протекает по одному из следующих двух путей.

1. Восстановление протекает по ядру и может сопровождаться раскрытием цикла. Примером может служить восстановление пиридазинонов до 4,5-дигидропиридазинонов с последующим раскрытием цикла (см. гл. 22). Реакции этого типа наблюдали для соединений, которые можно рассматривать как производные кислот, например для циклических эфиров, гидразидов, амидов и енамидов.

2. Восстановлению подвергается карбонильная группа оксоформы. Процесс часто сопровождается удалением образующейся при этом гидроксигруппы и последующим восстановлением двойной связи. Реакции такого типа могут наблюдаться в тех случаях, когда оксогруппа находится в β-положении к гетероатому и(или) в α-положении к фенильной группе, а также для некоторых дигидроксисоединений. Примером такого рода реакций может служить восстановление *N*-метилсукцинимида до *N*-метилпирролидона [292].

3-(4-Метоксифенил)-3-этоксифталиды. Эти соединения, как было установлено, могут полярографически восстанавливаться в кислой среде; восстановление в ацетатном буферном растворе приводит к 3-(4-метоксифенил)фталидам [22].

Производные бензотиофена. 3-Гидроксибензотиофен дает двухэлектронную волну восстановления в кислой среде и двухэлектронную волну окисления в щелочной среде [293]. Восстановление протекает по оксогруппе и приводит к 2,3-дигидро-3-гидроксибензотиофену. Предполагают, что при окислении образуется тиоиндиго.

Пиразолидиноны-3. Анодное окисление 1-фенилпиразолидинона-3 [294, 295] в ацетонитриле приводит к 1-фенилпиразолинону-3 (основной продукт) и 3-анилино-*N*-[4-(3-оксопиразолинил-1)фенил]пропионамиду (20%) [295].

Производные изоиндола. В кислой среде фталимид восстанавливается полярографически [296, 297] в одну двухэлектронную стадию, тогда как в слабощелочной среде наблюдаются две одноэлектронные волны. Продукт двухэлектронного восстановления [298], 3-гидроксиизоиндолинон-1, который можно рассматривать как производное фталальдегидной кислоты, реагирует с любым присутствующим в растворе нуклеофилом. В этанольном растворе происходит образование 3-этоксиизоиндолинона-1, а в присутствии изоиндолина — 3-оксо-1,2′-биизоиндолила [298].

В сильнокислой среде гидроксифталимидин дегидратируется, давая легко восстанавливающийся 3-оксоизоиндол, который в свою очередь восстанавливается до фталимидина; дальнейшее восстановление до изоиндолина может протекать в условиях, аналогичных тем, которые использовали при восстановлении бензамидов [299—301].

Восстановление *N*-анилинофталимидов [102] было рассмотрено ранее.

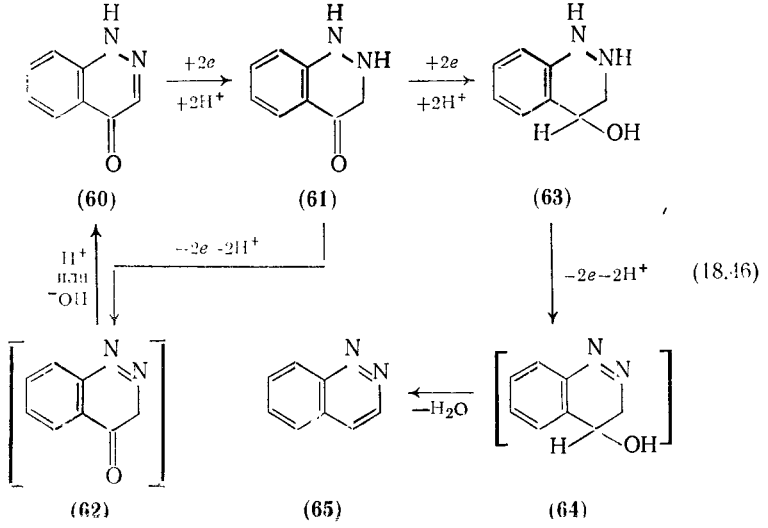
Пиридазиноны. Восстановление пиридазинонов-3 протекает в одну двухэлектронную стадию [220] и приводит к 4,5-дигидропроизводному; дальнейшее восстановление этого соединения было рассмотрено в разд. 18.2.7.

Пиримидоны. На полярограммах пиримидона-2 наблюдается единственная одноэлектронная волна, потенциал которой линейно зависит от pH; продуктом димеризации образующихся радикалов является 6,6′-би(3,6-дигидропиримидон-2) [302]. В не-

водном растворе происходит отрыв анион-радикалом протона от исходного соединения и димеризация образующихся радикалов; на ртутном электроде анион исходного соединения может окисляться, давая соль ртути [303].

Производные циннолина. В интервале pH 0—11 3-гидроксициннолин восстанавливается в одну двухэлектронную стадию [69]. В сильнокислой среде основным продуктом электровосстановления является 1-аминооксиндол, который может быть также получен при восстановлении цинком в серной кислоте [304]. Восстановление эмульсии в водном фосфатном буферном растворе (pH 6,5) и *н*-бутаноле дает почти с количественным выходом 1,2,3,4-тетрагидро-3-оксоциннолин, который легко вновь окисляется до 3-гидроксициннолина. Это неустойчивое соединение можно получить, подобрав для проведения электролиза такое значение pH, при котором оно будет стабильно.

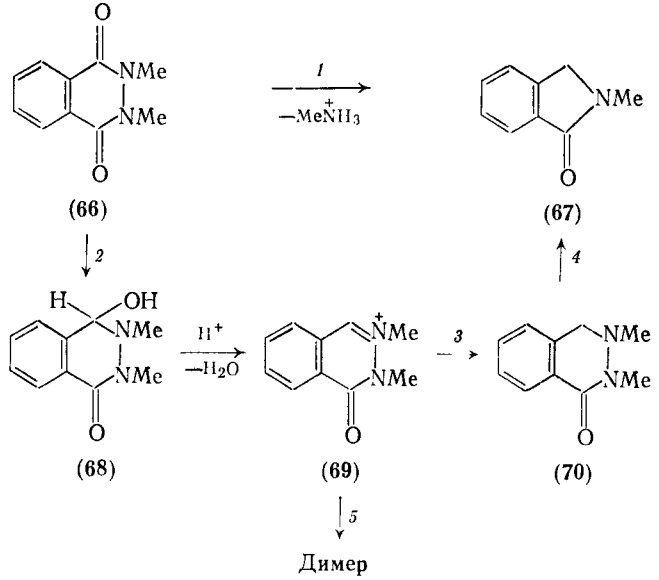
4-Гидроксициннолин (**60**) [69] в кислой среде восстанавливается в две двухэлектронные стадии. Продуктом первой стадии является 1,2,3,4-тетрагидро-4-оксоциннолин (**61**). Это соединение, будучи производным фенилгидразина, может быть анодно окислено в щелочной среде до соединения (**62**), которое таутомеризуется в соединение (**60**). Карбонильная группа в соединении (**61**) активирована бензольным кольцом, и это соединение в отличие от 1,2,3,4-тетрагидро-3-оксоциннолина может подвергаться дальнейшему восстановлению с образованием 1,2,3,4-тетрагидро-4-гидроксициннолина (**63**). Соединение (**63**) при стоянии отщепляет молекулу воды и превращается в 1,4-дигидроциннолин. Однако если соединение (**63**) окисляют в щелочной среде, то образующийся продукт (**64**), отщепляя воду, превращается в циннолин (**65**). Поскольку 4-гидроксициннолин является одним из наиболее легко доступных производных циннолина, то эта



(18.46)

реакция может служить одним из методов синтеза циннолина [69]. Восстановление соединения (58) в щелочной среде приводит к димерным продуктам [69].

Производные фталазина. Дигидроксифталазины [99], как и 2,3-дигидро-2,3-диметилфталазиндион-1,4 (66), при низких pH восстанавливаются, принимая шесть электронов, до 2-метилизоиндолинон-1 (67). В щелочной среде восстановление протекает с участием двух электронов и приводит к 3,4-дигидро-4-гидрокси-2,3-диметилфталазинону-1 (68); в этих условиях он далее не восстанавливается, но в кислой среде отщепляет воду, превращаясь в способное к восстановлению фталазиниевое соединение (69). Конечным продуктом такой реакции является 3,4-дигидро-2,3-диметилфталазинон-1 (70), который в свою очередь при низких значениях pH может быть восстановлен до 2-метилизоиндолинона-1 (67) и его предшественника — *N*-метил-2-(метиламинометил)бензамида.

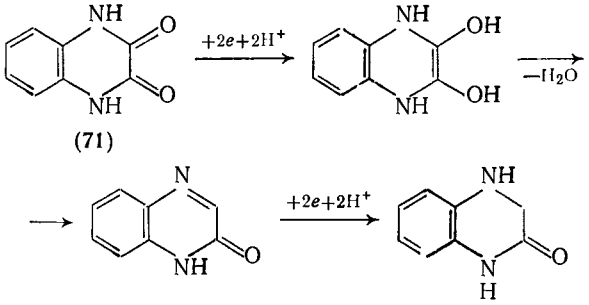


(66) (67) (68) (69) (70)

1 — $+6e + 7H^+$; pH 0—1; *2* — $+2e + 2H^+$; pH 7—10; *3* — $+2e + 2H^+$; pH 0—2; *4* — $+2e + 3H^+$; pH 0; *5* — $+e + H^+$; pH 5.

Производные хиназолина. Восстановление хиназолона-4 было рассмотрено в разд. 18.2.7. 4-Метоксихиназолин в кислой среде восстанавливается до 3,4-дигидропроизводного, от которого отщепляется молекула метанола; образующийся при этом хиназолин восстанавливается до 3,4-дигидрохиназолина. В щелочной среде наряду с хиназолином по реакции, аналогичной бензоиновой конденсации, образуется некоторое количество бихиназолила [305].

Производные хиноксалина. Как 2-гидрокси-, так и 2,3-дигидроксихиноксалины восстанавливаются полярографически. Восстановление 2-гидроксихиноксалина протекает с участием двух электронов, а восстановление 2,3-дигидроксихиноксалина в кислой среде является четырехэлектронным процессом [306, 307]. 2-Гидроксихиноксалин восстанавливается легче, чем 2,3-дигидроксипроизводное, что вообще-то понятно, так как 2-гидроксихиноксалин (72) можно рассматривать как производное глиоксиловой кислоты, тогда как 2,3-дигидроксихиноксалин (71) — как производное щавелевой кислоты. Как известно, производные альдегидов восстанавливаются легче, чем соответствующие производные кислот. Восстановление соединения (71) в кислой среде может быть описано [1а] уравнением (18.48).



(71) (72) (18.48)

Производные триазина. Электрохимическое восстановление *асим*-триазинона-3, например 5,6-дифенил-*асим*-триазинона-3 [308], приводит к 1,4-дигидропроизводному, которое таутомеризуется в 4,5-дигидросоединение, своего рода циклический семикарбазон. Это соединение в кислой среде (pH 1) подвергается двухэлектронному восстановлению, приводящему к смеси продукта реакции сужения цикла, 4,5-дифенилимидазолона-2 и *транс*-1,4,5,6-тетрагидро-5,6-дифенил-*асим*-триазинона-3; в нейтральной среде образуется *цис*-производное [308].

Восстановление бензо-1,2,3-триазинонов-4 описано в разд. 18.2.10.

Производные бензодиазепина. В процессе четырехэлектронного восстановления 4,5-дигидро-5-фенил-7-хлор-2*H*-бензодиазепин-(1*H*)-диона-2,3 (оксазепама) происходит как насыщение связи C—N, так и отщепление гидроксигруппы [309], протекающее, вероятно, по схеме восстановление — отщепление — восстановление.

(3) N-Оксиды

Электрохимическое восстановление *N*-оксидов гетероароматических соединений протекает обычно в кислой среде [310—322]. Большинство исследованных соединений этого типа являются *N*-оксидами производных пиридина [310, 317]. При

низких значениях pH пиридин-*N*-оксид дает двухэлектронную полярографическую волну (уравнение 18.49), но при pH > 4 высота этой волны уменьшается, поскольку скорость предшествующей реакции протонирования становится слишком низкой.

$$C_5H_5\overset{+}{N}—O^- \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} C_5H_5N—OH \xrightarrow[-H_2O]{+2+2H^+} C_5H_5\overset{+}{N}H \qquad (18.49)$$

Предположение о том, что восстановлению подвергается именно протонированный по атому кислорода *N*-оксид, подтверждается близостью потенциалов восстановления пиридин-*N*-оксида и иона *N*-метоксипиридиния в кислой среде; ион *N*-метоксипиридиния способен восстанавливаться и в щелочной среде [95].

Методом полярографии исследованы *N*-оксиды хинолина [320], акридина [312], пиразина [322], бензимидазола [318], хиноксалина [311], феназина [314], аденина [316]; изучено влияние заместителей на их электрохимическое поведение.

В тех случаях, когда гетероциклическое кольцо содержит более одного атома азота, восстановление *N*-оксида на первой стадии может протекать по ядру или одновременно затрагивать как ядро, так и *N*-оксидную группу; по этому пути протекает восстановление хиназолиноксида-3 [231], 3-метокси-2,5-диметилпиразиноксида-1 [322], а также моно- и диоксидов циннолина [319].

Однако при pH 5 *N*-оксиды циннолина [69], 3,6-дифенилпиразина [95] или пиразина [322] дают на полярограммах двухэлектронную волну восстановления *N*-оксидной группы, за которой следует волна восстановления самого гетероциклического соединения.

S-Оксиды

Как моно-, так и диоксид фенотиазина в среде, содержащей хлорид тетраметиламмония, восстанавливаются полярографически [323] при довольно отрицательных потенциалах. Природа электродной реакции неизвестна. В кислой среде восстанавливается только монооксид; процессу восстановления предшествует, по-видимому, отщепление молекулы воды с образованием соли фенотиазония.

18.3.3. Формил- и оксозамещенные гетероциклы и их пронзводные

Гетероароматические кольца, обладающие дефицитом π-электронов, облегчают присоединение нуклеофильных агентов к сопряженной с кольцом карбонильной группе; протонирование находящегося в кольце атома азота усиливает этот эффект. В водном растворе протонированные или кватернизованные формилпиридины [324—328] в значительной степени гидратированы. Это сказывается на их полярографическом поведении,

так как гидратированная форма, *гем*-диол, на ртутном капающем электроде не восстанавливается. Поэтому высота полярографической волны таких гидратированных альдегидов при данном pH определяется константой равновесия гидратации и скоростью реакции дегидратации. Поскольку в заметной степени гидратируется только протонированная форма, то для интерпретации полярографических данных важно также знать pK_a исследуемого соединения. Дегидратация катализируется как кислотами, так и щелочами. Последнее имеет особое значение в случае кватернизованных альдегидов. Показано, что кислотно-катализируемая реакция дегидратации протекает согласно уравнению (18.50).

$$R\overset{+}{N}C_5H_4CH(OH)_2 \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} [R\overset{+}{N}C_5H_4CH(OH)\overset{+}{O}H_2] \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}}$$

$$\rightleftharpoons [R\overset{+}{N}C_5H_4\overset{+}{C}HOH] \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} R\overset{+}{N}C_5H_4CHO \qquad (18.50)$$

Наиболее заметно гидратация сказывается в том случае, когда формильная группа находится в положении, сильно активированном к нуклеофильной атаке. Так, 2- и 4-формилпиридины гидратированы сильнее, чем 3-изомер, а 2-формилимидазол [329] и 2-формилтиазол [330] — сильнее, чем 4- и 5-изомеры. Четвертичные производные гидратируются в широком интервале pH и в той же степени, что и протонированные исходные соединения.

В широкой области pH электродная реакция отвечает двухэлектронному восстановлению до спирта, но в сильнощелочной среде образуются заметные количества пинакона. Стереохимический состав смеси пинаконов был исследован при восстановлении 2-ацетилпиридина [331—333]; в случае формилпиридина такое исследование не проводили (см. гл. 27). Описана также попытка асимметрического синтеза с использованием хирального электрода при восстановлении 2-ацетилпиридина [333].

Электрохимическое поведение азометиновых производных, таких, как оксимы, шиффовы основания, гидразоны, подобно поведению аналогичных карбоциклических соединений и рассматриваться здесь не будет.

18.3.4. Карбоксизамещенные гетероциклы и их производные

Карбоновые кислоты и большая часть их производных восстанавливаются с трудом, и для полярографического восстановления карбоксигруппы необходима ее активация другой сильной электроноакцепторной группой. Перенос электрона может происходить либо на карбоксигруппу, либо на активирующую группу, причем направление этого процесса часто зависит от pH.

Гетероциклическое ядро, имеющее дефицит π-электронов, может настолько активировать карбоксигруппу, что становится

возможным ее полярографическое восстановление [329, 334—337]. Поскольку альдегиды восстанавливаются всегда легче, чем соответствующие кислоты, то выделение альдегидов при восстановлении карбоновых кислот обычно невозможно. Однако при наличии электроноакцепторных групп, которые облегчают восстановление карбоксильной группы, одновременно происходит активирование альдегидной группы по отношению к реакциям нуклеофильного присоединения, и в определенной области pH такие альдегиды могут быть частично гидратированы. Таким образом, в ряде случаев появляется возможность выделить образующийся при электролизе легко восстанавливающийся альдегид в виде невосстанавливающегося гидрата. Поскольку в равновесии с гидратом всегда находится некоторое количество свободного легко восстанавливающегося альдегида, то восстановление кислоты (до альдегида) следует проводить при определенном значении pH и низкой температуре, т. е. в условиях, когда скорость реакции дегидратации мала. Восстановление не следует проводить до конца; его необходимо прекратить, как только количество электричества, затраченного на восстановление, будет соответствовать приблизительно $2F$/моль.

Именно так протекает восстановление пиридинкарбоновых-2 и -4 кислот [336], тиазолкарбоновой-2 [337] и имидазолкарбоновой-2 [329, 338] кислот, а также их эфиров и амидов [159, 291]. Соответствующие гидразиды [336] и гидроксамовые кислоты [16] на первой стадии восстанавливаются до амидов, которые затем подвергаются дальнейшему восстановлению. В тех случаях, когда активирующая группа находится в положении 3, восстановлению обычно подвергается гетероароматическое ядро (см. разд. 18.2.3).

Реакция Кольбе с участием гетероароматических соединений была изучена лишь в немногих случаях. Анодное окисление 1-азабицикло[2.2.2]октанкарбоновой-2 кислоты [340] в «условиях реакции Кольбе» приводит к 2-метокси-1-азабицикло-[2.2.2]октану. Первичный радикал, образующийся в результате потери электрона карбоксилат-ионом, декарбоксилируется и окисляется далее до карбениевого иона, который атакуется метоксильным ионом. Аналогичная «псевдореакция Кольбе» наблюдалась при анодном декарбоксилировании производных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинкарбоновой-1 кислоты, приводящем к 3,4-дигидроизохинолинам [339].

В тех случаях, когда в молекуле присутствуют две вицинальные карбоксильные группы, электролиз может привести к образованию двойной связи; это было использовано, например, при получении 2-азабицикло[2.2.2]октадиен-5,7-она-3 из 3-оксо-2-азабицикло[2.2.2]октен-7-дикарбоновой-5,6 кислоты [341].

Восстановление цианопиридинов имеет ряд особенностей. В кислой среде восстановление протонированной формы протекает с участием четырех электронов и приводит [342—344] к аминометилпиридину, тогда как в щелочной среде происходит

разрыв связи углерод — углерод с образованием пиридина и цианид-иона [159, 342] (см. гл. 22). 3-Цианохинолин в слабощелочной среде восстанавливается до 1,4-дигидропроизводного [345].

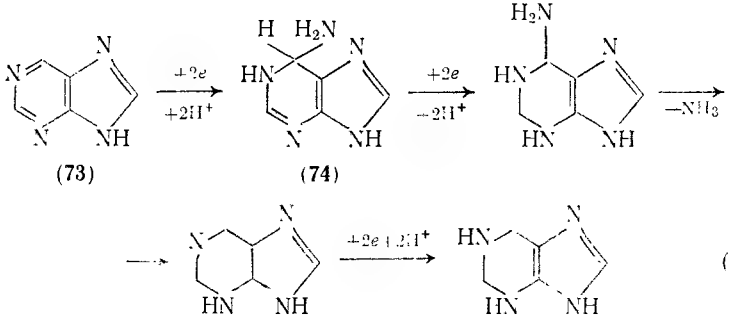
18.3.5. Соединения с азотсодержащими заместителями

Восстановление гетероциклических *C*- и *N*-нитро- и -нитрозосоединений не имеет каких-либо специфических особенностей и поэтому рассматриваться здесь не будет.

Иодид *N*-аминопиридиния в кислой среде восстанавливается до пиридина; аналогично протекает, по-видимому, восстановление *N*-аминопроизводных других гетероароматических соединений [93, 346].

Как показано на примере 4-аминометилпиридинов [347] и иодида триметил(пиридил-2)аммония [95], удаление активированных аминогрупп происходит при восстановлении в кислой среде. В случае последнего из названных соединений достаточная для восстановления степень активации достигается в результате протонирования кольца.

Показано, что в некоторых случаях отщепление аминогруппы является промежуточной химической стадией между стадиями переноса электронов. Примером этого может служить восстановление аденина (**73**) [348] (уравнение 18.51).



(**73**) (**74**) (18.51)

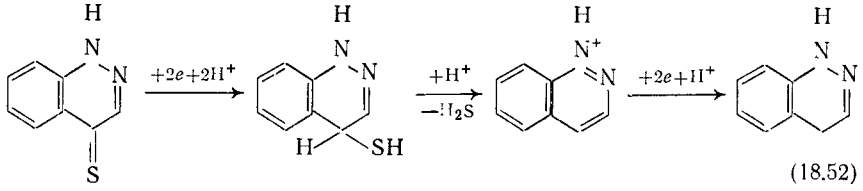
Возможно также отщепление аммиака от соединения (**74**) с образованием пурина, который подвергается дальнейшему восстановлению [348б]; такое направление процесса аналогично восстановлению 4-аминохиназолина в кислой среде [305], где в качестве промежуточного продукта восстановления может быть обнаружен хиназолин.

Вольтамперограмма аденина, полученная на микроэлектроде из пиролитического графита, содержит один хорошо выраженный пик [349]; данные кулонометрии свидетельствуют о том, что окисление протекает с участием шести электронов. Исчерпывающий электролиз при постоянном анодном потенциале в 1 *M* растворе уксусной кислоты дает смесь продуктов.

18.3.6. Соединения с заместителями, содержащими серу

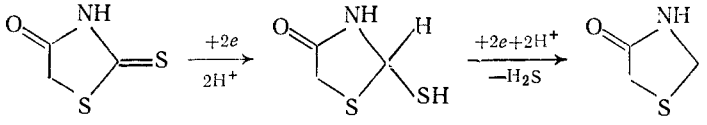
Восстановление гетероциклических дисульфидов и анодные реакции меркаптопроизводных не имеют специфических особенностей. В некоторых реакциях медленной стадией может быть отщепление меркаптогруппы.

4-Меркаптоциннолин дает двухэлектронную полярографическую волну [69], однако его препаративное электровосстановление протекает с потреблением четырех электронов и приводит к 1,4-дигидроцинноли́ну (уравнение 18.52). Таким образом, данная реакция включает медленную стадию, следующую за двухэлектронным восстановлением и являющуюся катализируемым кислотой отщеплением сероводорода. Аналогичная реакция протекает в случае 4-меркаптохиназолина [305] и 2,6-димеркаптолурина [350].



(18.52)

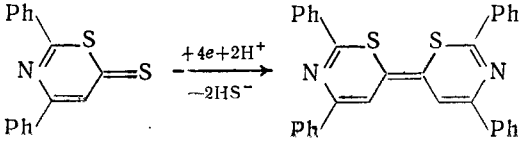
Восстановление 4-гидрокси-2-меркаптотиазола (роданона) происходит в две двухэлектронные стадии [351], причем вторая стадия, как оказалось, протекает при довольно отрицательных потенциалах. Процесс восстановления затрагивает экзоциклический атом серы (уравнение 18.53).



(18.53)

На вольтамперограммах 2,6-димеркаптопурина, полученных с использованием электрода из пиролитического графита, наблюдаются три пика. Первый и второй пики связаны с образованием дисульфида из меркаптогрупп, тогда как третий пик обусловлен окислением до пурин-2,6-дисульфокислоты. Некоторое количество дисульфокислоты было получено при препаративном окислении [352].

В ДМФА 1,3-тиазинтион-6 [353] подвергается ступенчатому восстановлению до дианиона, который отщепляет сероводород и превращается в битиазинилиден (уравнение 18.54) по реакции, напоминающей реакцию с участием дитиоэфиров.



(18.54)

В случае тиоурацила и других пиримидинтионов-2 восстановлению чаще подвергается гетероцикл, а не тиоксогруппа [354].

18.3.7. Галогензамещенные гетероциклы

Электродные реакции галогенпроизводных гетероциклических соединений не имеют каких-либо специфических особенностей, однако некоторые из них могут иметь препаративное значение. Определенными преимуществами может обладать метод анодного галогенирования в случае реакций фторирования и иодирования, а также в тех случаях, когда необходимо использование низкой и легко контролируемой концентрации галогена.

В некоторых случаях препаративное значение имеет и восстановительное дегалогенирование; в частности, удаление хлора из 4-хлорхиназолина [231], брома из 2-бромтиазола [355] и иода из 4-иодфталазинов [220] удобно осуществлять восстановлением на ртутном катоде, а удаление хлора из 2-амино-4-хлорпиримидина — на губчатом кадмиевом катоде [356]. По данным полярографии, связь углерод — хлор восстанавливается несколько легче, чем фталазиновое ядро, однако в протонной среде трудно, не затронув ядро, удалить хлор из 4-хлорфталазина [220]; возможно, более удовлетворительный результат может быть получен в ДМФА [357].

Восстановление пентафторпиридина на ртутном катоде в ДМФА дает перфтор-4,4′-бипиридил; в присутствии гидрохинона образуется 2,3,5,6-тетрафторпиридин. В то же время продуктами восстановления пентахлорпиридина в отсутствие доноров протонов являются тетрахлорпиридин и бис(тетрахлорпиридил)ртуть, а производное бипиридила образуется лишь в незначительном количестве [358].

В смеси тетрагидрофуран — вода (1 : 1) пентахлорпиридин восстанавливается на серебряном катоде первоначально до 2,3,5,6-тетрахлорпиридина, а затем до 2,3,5-трихлорпиридина [359]. Аналогичным образом в несколько стадий может быть осуществлено восстановление 3,4,5,6-тетрахлорпиридинкарбоновой-2 кислоты [360].

В ДМФА, содержащем небольшое количество воды (несколько процентов), 6-(трихлорметил)-2-фенил-4-хлорпиридин может быть почти количественно восстановлен до 6-(дихлорметил)-2-фенил-4-хлорпиримидина [101].

Библиографический список

1. (а) H. Lund, in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky and A. J. Boulton, eds.), Vol. 12, Academic, New York, 1970, p. 213; (б) H. Lund and I. Tabakovic, *ibid.*, in press; (в) J. Armand and J. Pinson, in *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry* (R. R. Gupta, ed.), Vol. 7, Wiley, New York, in press; (г) H. Baumgärtel and K.-J. Retslav, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Vol. 15, Dekker, New York, in press.
2. H. Lund, *Elektrodereaktioner i Organisk Polarografi og Voltammetri*. Aarhus Stiftsbogtrykkerie, Aarhus, 1961.

3. J. Grimshaw and E. J. F. Rea, J. Chem. Soc. C, 2628 (1967).
4 J. Wiemann and P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Fr., 430 (1952).
5. J. Wiemann and M. Paget, ibid., 285 (1955).
6. J. Wiemann, ibid., 2545 (1964).
7. N. L. Weinberg and E. A. Brown, J. Org. Chem., *31*, 4058 (1966).
8. S. H. Pines, ibid., *38*, 3854 (1973).
9. O. Hammerich and V. D Parker. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1718 (1972).
10. (a) M. Lacan, K. Jakopcić, V. Rogic, Sh. Damoni, O. Rogic, and I. Tabakovic, Synth. Commun., *4*, 219 (1974); (b) I. Tabakovic, M. Trkovnik, M. Batusic, and K. Tabakovic, Synthesis, 590 (1979).
11. Z. Grujic, I. Tabakovic, and M Trkovnik, Tetrahedron Lett., 4823 (1976).
12. C. Bratu and A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim., *10*, 1001 (1965); Chem. Abstr., *64*, 12489 (1966).
13. M. Le Guyader, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *262*, 1383 (1966).
14. C. Bellec, D. Bertin, R. Colau, S. Deswarte, P. Maitte, and C. Viel, J. Heterocycl. Chem., *16*, 1611, 1657 (1979).
15. C. Baezner and A. Gardiol. Ber. Dtsch. Chem. Ges., *39*, 2512 (1906).
16. H. Lund, Symp. Synthetic and Mechanistic Aspects of Electroorganic Chemistry, Durham, N. C., Oct. 1968, Preprints of Papers, p. 197; H. Lund and J. Hakl, unpublished observation, 1968.
17. H. Lund and L. G. Feoktistov, Acta Chem. Scand., *23*, 3482 (1969).
18. (a) R. Hazard and A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr., 3040 (1973); (б) J. Hlavaty, J. Volke, O. Manousek, and V. Bakos, Electrochim. Acta, *24*, 541 (1979); (c) C.-P. Maschmeier, H. Tanneberg, and H. Matschiner, Z. Chem., *21*, 219 (1981).
19. M. Jubault and E. Raoult, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *270*, 1743 (1970); M. Jubault and D. Peltier, Bull Soc. Chim. Fr., 1561 (1972).
20. J. Hlavaty, J. Volke, and O. Manousek, J. Electroanal. Chem., *61*, 219 (1975).
21. Y. Mugnier and E. Laviron. Electrochim. Acta, *25*, 1329 (1980).
22. (a) H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 359 (1960); (b) H. Lund. P. Lunde, and F. Kaufmann, ibid., *20*, 1631 (1966).
23. K. Brand and E. Stohr, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *39*, 4058 (1906).
24. M. Le Guyader, Bull. Soc. Chim. Fr., 1967 (1966).
25. Хмельницкая Е. Ю., Залогина Е. А., Мигачев Г. И.//Ж. общ. хим. 1977. Т. 47. С 2603; Chem. Abstr., *88*, 81028 (1978).
26. S. Kwee and H. Lund, Acta Chem. Scand., *23*, 2711 (1969).
27. (a) I. Tabakovic, M. Lacan, and Sh. Damoni, Electrochim. Acta, *21*, 621 (1976); (б) I. Tabakovic, M. Trkovnik, and D. Galijas, J. Electroanal. Chem. *86*, 241 (1978); (в) M. Lacan, V. Rogic, I. Tabakovic, D. Galijas, and T. Solomon. Electrochim. Acta, *28*, 199 (1983).
28. I. Tabakovic and S. Crljenak, Heterocycles, *16*, 699 (1981).
29. G. Popp, J. Org. Chem., *37*, 3058 (1972).
30. U. Hess, K. Hiller, R. Schroeder, and E. Gründemann, J. Prakt. Chem., *319*, 568 (1977).
31. A. Najafi and M. Sainsburg, Heterocycles, *6*, 459 (1977).
32. P. Berkenkotter and R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., *120*. 346 (1973).
33. (a) M. D. Hawley, S. V. Tatawawadi, S. Piekarski, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *89*, 447 (1967); (б) G. Barbey. D. Delahaye, M. Lamant, and C. Caullet, Electrochim. Acta, *25*, 1273 (1980).
34. M. Le Guyader and D. Peltier, Bull. Soc. Chim. Fr., 2695 (1966); R. Hazard and A. Tallec, ibid., 121 (1974).
35. H. Lund and A. D. Thomsen, Acta Chem. Scand., *23*, 3567 (1969).
36. M. Breant and J.-C. Merlin, Bull. Soc. Chim. Fr., 54 (1964).
37. A. G. Hudson, A. E. Pedler, and J. C. Tatlow, Tetrahedron Lett., 2143 (1968).
38. T. Troll and W. Elbe, Electrochim. Acta, *22*, 615 (1977).
39. (a) C. Degrand, C. Grosdemouge, and P. L. Compagnon, Tetrahedron Lett., 3023 (1978); (б) C. Degrand and D. Jacquin, ibid., 4955 (1978); (c) C. Degrand, P.-L Compagnon, G. Belot, and D. Jacquin. J. Org Chem., *45*, 1189 (1980); (d) C. Degrand, G. Belot, F. Gasques, and P.-L. Compagnon, Electrochim. Acta, *27*, 1529 (1982).
40. J. H. Wagenknecht, ibid., *42*, 1836 (1977).
41. G. Cauquis and J.-L. Cros, Bull. Soc. Chim. Fr., 3760, 3765 (1971).
42. L. A. Simonson and C. K. Mann, Tetrahedron Lett., 3303 (1970).
43. E.-L. Dreher, J. Bracht, M. El-Mobayed, P. Hütter, W. Winter, and A. Rieker, Chem. Ber., *115*, 288 (1982).
44. H. Lund, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 3313 (1960); S. H. Wilen and A. W. Levine, Chem. Ind., 237 (1969).
45. G. Cauquis and M. Genies, Tetrahedron Lett., 3403 (1970); 3959 (1971).
46. G. Cauquis, B. Chabaud, and M. Genies, Bull. Soc. Chim. Fr., 3482, 3487 (1973); Tetrahedron Lett., 2389 (1974).
47. G. Cauquis and G. Reverdy, Tetrahedron Lett., 3267 (1977).
48. H. Baltes, L. Stork, and H. J. Schäfer, Angew. Chem., *89*, 425 (1977); Chem. Ber., *112*, 807 (1979).
49. D. Koch and H. J. Schäfer, ibid., *85*, 264 (1973).
50. S. Takenaka and T. Sekine, Denki Kagaku, *36*, 349 (1968); Chem. Abstr., *70*, 25097 (1969).
51. A. J. Klein and D. H. Evans, J. Org. Chem., *42*, 2560 (1977).
52. J. D. Anderson and M. M. Baizer, Tetrahedron Lett., 511 (1966).
53. B. Vieth and W. Jugelt, Z. Chem., *21*, 286 (1981).
54. W. J. Begley, J. Grimshaw, and J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2633 (1974); J. Grimshaw and J. Trocha-Grimshaw, Tetrahedron Lett., 2601 (1975).
55. J. Grimshaw, R. J. Haslett, and J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2448 (1977); ibid., 229 (1982).
56. J. Grimshaw and D. Mannus, ibid., 2456 (1977).
57. R. Gottlieb and J. L. Neumeyer, J. Am. Chem. Soc., *98*, 7108 (1976); R. Gottlieb, J. L. Neumeyer, and E. Elmaleh, Am. Chem. Soc. Meet., Apr. 1977, ORGN 111.
58. (a) T. Shono, K. Yoshida, K. Ando, Y. Usui, and H. Hamaguchi, Tetrahedron Lett., 4819 (1978); (б) T. Shono, Y. Usui, and H. Hamaguchi, ibid., 1351 (1980); (в) T. Shono, Y. Usui, T. Mizutani, and H. Hamaguchi, ibid., 3073 (1980); (г) T. Shono, T. Miyamoto, M. Mizukami, and H. Hamaguchi, ibid., 2385 (1981).
59. L. L. Miller, F. R. Stermitz, and J. R. Falck, J. Am. Chem. Soc., *93*, 5941 (1971); L. L. Miller, F. R. Stermitz, and J. R. Falck, ibid., *95*, 2651 (1973); L. L. Miller, F. R. Stermitz, J. Y. Becker, and V. Ramachandran, ibid., *97*, 2922 (1975); J. R. Falck, L. L. Miller, and F. R. Stermitz, Tetrahedron, *30*, 931 (1974); L. L. Miller, R. F Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, Y. H. So, and F. R. Stermitz, J. Org. Chem., *43*, 1580 (1978).
60. J. B. Kerr, T. C. Jempty, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *101*, 7338 (1979); L. Christensen and L. L. Miller, J. Org. Chem., *46*, 4876 (1981).
61. E. Kotani and S. Tobinaga, Tetrahedron Lett., 4759 (1973).
62. T. Kametani, K. Shishido, and S. Takano, J. Heterocycl. Chem., *12*, 305 (1975).
63. U. Palmquist, A. Nilsson, T. Pettersson, A. Ronlan, and V. D. Parker, J. Org. Chem., *44*, 196 (1979).
64. M. Sainsbury and R. F. Schinazi, J. Chem. Soc., Chem., Commun., 718 (1972).
65. I. W. Elliott, J. Org. Chem., *42*, 1090 (1977).
66. H. Klünenberg, C. Schäffer, and H.-J. Schäfer, Tetrahedron Lett., *23*, 4581 (1982).
67. E. Kotani and S. Tobinaga, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 550 (1973); E. Kotani and S. Tobinaga, Tetrahedron, *30*, 3027 (1974).
68. M. Sainsbury and J. Wyatt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 661 (1976).
69. H. Lund, Acta Chem. Scand., *21*, 2525 (1967).
70. T. Wolfahrt, J. Prakt. Chem. [2], *65*, 295 (1902).
71. E. Laviron and T. Lewandowska, Bull. Soc. Chim. Fr., 3177 (1970).
72. J. W. Rogers and W. M. H. Watson, Anal. Chim. Acta, *54*, 41 (1971).

73. E. Laviron, D. Bernard, and G. Tainturier, Tetrahedron Lett., 3643 (1972).
74. D. Bernard, G. Tainturier, and E. Laviron, Bull. Soc. Chim. Fr., 1645 (1973).
75. Y. Mugnier and E. Laviron, J. Heterocycl. Chem., *14*, 351 (1977).
76. J. Hlavaty, J. Volke, and O. Manousek, Electrochim. Acta, *23*, 589 (1978).
77. G. M. LoPresti, S. Huang, and A. A. Reidlinger, J. Electrochem. Soc., *115*, 1135 (1968).
78. J. Møller, Elektrochem. Z., *10*, 201 (1904).
79. Bad. Anilin- und Sodafabrik, DRP 79, 406 (1894).
80. H. Lund, First Intn. Congr. Heterocycl. Chem., Albuquerque, N. M., 1967; H. Lund and N. H. Nilsson, Acta Chem. Scand., *B30*, 5 (1976).
81. R. Hazard and A. Tallec, Bull Soc. Chim. Fr., 679 (1975); 433 (1976).
82. K. Elbs and W. Keiper, J. Prakt. Chem. [2], *67*, 580 (1903).
83. H. Lund and S. Kwee, Acta Chem. Scand., *22*, 2879 (1968).
84. R. Hazard and A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr., 2917 (1971).
85. R. Hazard and A. Tallec, ibid., 433 (1976).
86. Ref. 2, p. 136.
87. (a) M. Lacan, I. Tabakovic, and Z. Cekovic, Tetrahedron, *30*, 2911 (1974); (б) I. Tabakovic, M. Trkovnik, and Z. Grujic, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 166 (1979).
88. S. Wawzonek and S. M. Heilman, J. Org. Chem., *39*, 511 (1974).
89. P. R. Moses and J. R. Chambers, J. Am. Chem. Soc., *96*, 945 (1974).
90. G. Bontempelli, F. Magno, G.-A. Mazzocchin, and R. Seeber, J. Electroanal. Chem., *63*, 23 (1975); J. C. Lodmell, W. C. Anderson, M. F. Hurley, and J. Q. Chambers, Anal. Chim. Acta, *129*, 49 (1981).
91. P. Jeroschewski, Z. Chem., *18*, 27 (1978); P. Jeroschewski, B. Struebing, and H. Berge, ibid., *20*, 102 (1980).
92. H. Lund, Acta Chem. Scand., *13*, 249 (1959).
93. H. Lund, ibid., *18*, 563 (1964).
94. H. Lund and P. Lunde, ibid., *21*, 1067 (1967).
95. H. Lund, Discuss. Faraday Soc., *45*, 193 (1968).
96. H. Lund and E. T. Jensen, Acta Chem. Scand., *24*, 1867 (1970).
97. J. Pinson, J.-P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand, and P. Bassinet, Can. J. Chem., *50*, 1581 (1972).
98. H. H. Holst and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B33*, 233 (1979).
99. H. Lund, Coll. Czech. Chem. Commun., *30*, 4237 (1965).
100. H. Oelschläger and H. Heffmann, Arch. Pharm., *300*, 817 (1967).
101. P. Martigny and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B33*, 575 (1979).
102. H. Lund, Tetrahedron Lett., 3973 (1965).
103. W. R. Vaugham, D. I. McCane, and G. J. Sloan, J. Am. Chem. Soc., *73*, 2298 (1951).
104. S. Swann and N. Leonard, ibid., *74*, 4620, 6251 (1952).
105. P. Zuman and V. Horak, Coll. Czech. Chem. Commun., *26*, 176 (1961).
106. M. Libert and C. Caullet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1947 (1971).
107. N. Clauson-Kaas, F. Limborg, and K. Glens, Acta Chem. Scand., *6*, 531 (1952); N. Clauson-Kaas and Z. Tyle, ibid., *6*, 962 (1952).
108. N. Clauson-Kaas, N. Elming, and Z. Tyle, ibid., *9*, 1 (1955).
109. N. Clauson-Kaas and F. Limborg, ibid., *1*, 619 (1947).
110. N. Clauson-Kaas, S. Li, and N. Elming, ibid., *4*, 1233 (1950).
111. N. Elming, ibid., *6*, 572 (1952).
112. N. Elming and N. Clauson-Kaas, ibid., *9*, 23 (1955).
113. K. Yoshida, J. Chem. Soc., Chem. Commun., *20* (1978).
114. A. J. Baggaley and R. Brettle, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 108 (1966).
115. K. E. Kolb and C. L. Wilson, ibid., 271 (1966).
116. S. Arita, Y. Nagahiro and K. Takeshita, Kogyo Kagaku Zasshi, *72*, 1896 (1969); Chem. Abstr., *73*, 10122 (1970).
117. K. Yoshida and T. Fueno, J. Org. Chem., *36*, 1523 (1971).
118. K. Yoshida and T. Fueno, Bull. Chem. Soc. Jpn., *42*, 2411 (1969).
119. K. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., *98*, 254 (1976).
120. S. Torii, H. Tanaka, H. Ogo, and S. Yamasita, Bull. Chem. Soc. Jpn., *44*, 1079 (1971).

121. S. Torii, H. Tanaka, and T. Okamoto, ibid., *45*, 2783 (1972).
122. E. Gird and A. T. Balaban, J. Electroanal. Chem., *4*, 48 (1962).
123. M. Vajda, Adv. in Polarography, Proc. 2nd Int. Congr. Polarogr., *2*, 786 (1959).
124. (a) F. Pragst, Electrochim. Acta. *21*, 497 (1976); (b) F. Pragst and R. Ziebig, ibid., *23*, 735 (1978); (c) F. Pragst, R. Ziebig, U. Seydewitz, and G. Driesel, ibid., *25*, 341 (1980); (d) F. Pragst, M. Janda, and I. Stibor, ibid., *25*, 779 (1980).
125. M. Yamauchi, S. Katayama, Y. Nakashita, and T. Watanabe, Synthesis, 33 (1981).
126. (a) A. J. Harle and L. E. Lyons, J. Chem. Soc., 1575 (1950); (b) R. Patzak and L. Neugebauer, Monatsh. Chem., *82*, 662 (1951); *83*, 776 (1952); (c) V. S. Griffith and J. B. Westmore, J. Chem. Soc., 1704 (1962).
127. R. N. Gourley, J. Grimshaw, and P. G. Miller, J. Chem. Soc. C, 2318 (1970).
128. A. Zweig, G. Metzler, A. H. Maurer, and B. G. Roberts, J. Am. Chem. Soc., *88*, 2864 (1966).
129. (a) M. Janda, Coll. Czech. Chem. Commun., *28*, 2524 (1963); (b) M. Janda and J. Radouch, ibid., *32*, 2672 (1967); (c) M. Janda and L. Paviensky, ibid., *32*, 2675 (1967); (d) J. Sprogl, M. Janda, and M. Valentova, ibid., *35*, 148 (1970).
130. K. Yoshida, T. Sacki, and T. Fueno, J. Org. Chem., *36*, 3673 (1971).
131. Майрановский С. Г., Косыченко Л. И., Тайц С. З.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1382; Chem. Abstr., *93*, 83354 (1980).
132. Гультяй В. П., Проскуровская И. В., Рубинская Т. Я. и др.//Там же. 1979. С. 1576; Chem. Abstr., *91*, 157538 (1979).
133. J. Sprogl, M. Janda, I. Stibor, J. Kos, and V. Vyskocil, Coll. Czech. Chem. Commun., *43*, 2015 (1978).
134. H. V. Drushel and J. F. Miller, Anal. Chem., *30*, 1271 (1958).
135. H. Lund, unpublished observation. 1968.
136. O. Manousek, O. Exner, and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *33*, 4000 (1968).
137. D. A. Tyssee and M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *118*, 1420 (1971).
138. M. B. Kass, A. P. Borsetti, and D. R. Crist, J. Am. Chem. Soc., *95*, 959 (1973).
139. R. Kossai, J. Simonet, and G. Dauphin, Tetrahedron Lett., *21*, 3575 (1980).
140. M. Dennstedt, DRP 127,086 (1901); B. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn., *11*, 347 (1936).
141. L. C. Craig, J. Am. Chem. Soc., *55*, 2543 (1933).
142. O. Carrasco, Gazz. Chim. Ital., *38*, 301 (1908).
143. J. von Braun and W. Sobecki, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *44*, 2158 (1911).
144. J. T. Wrobel and K. M. Pazdro, Rocz. Chem., *41*, 637 (1967).
145. F. Ender, E. Moisar, K. Schäfer, and H.-J. Teuber, Z. Elektrochem., *63*, 349 (1959).
146. A. Stanienda, Z. Naturforsch., *22b*, 1107 (1967).
147. G. Cauquis and M. Genies, Bull. Soc. Chim. Fr., 3220 (1967).
148. P. J. Grossi, L. Marchetti, R. Ramasseul, A. Rassat, and D. Serve, J. Electroanal. Chem., *87*, 353 (1978).
149. N. L. Weinberg and E. A. Brown, J. Org. Chem., *31*, 4054 (1966).
150. M. Libert, C. Caullet, and G. Barbey, Bull. Soc. Chim. Fr., 536 (1973); M. Libert and C. Caullet, ibid., 800 (1974).
151. K. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., *99*, 6111 (1977); ibid., *101*, 2116 (1979).
152. L. Eberson, Acta Chem. Scand., *B34*, 747 (1980).
153. T. Shiba and Y. Takata, J. Org. Chem., *42*, 2973 (1977).
154. G. T. Cheek and R. F. Nelson, ibid., *43*, 1230 (1978); J. M. Bobbitt, C. L. Kulkarni, and J. P. Willis, Heterocycles, *15*, 495 (1981).
155. (a) J. F. Ambrose and R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., *115*, 1159 (1968); (б) J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, and R. F. Nelson, ibid., *122*, 876 (1975).

156. F. B. Ahrens, Z. Elektrochem., *2*, 577 (1895); B. Emmert, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *46*, 1716 (1913).
157. O. R. Brown, R. J. Butterfield, and J. P. Millington, Electrochim. Acta, *27*, 1655 (1982).
158. W. R. Turner and P. J. Elving, Anal. Chem., *37*, 467 (1965).
159. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 2325 (1963).
160. J. N. Burnett and A. L. Underwood, J. Org. Chem., *30*, 1154 (1965).
161. P. C. Tompkins and C. L. A. Schmidt, Univ. Calif. Publ. Physiol., *8*, 237, 247 (1944).
162. Майрановский С. Г.//Докл. АН, 1956. Т. 10. С. 593.
163. I. Carelli, M. E. Cardinali, and B. Grazia, Ann. Chim. (Rome), *67*, 89 (1977); M. G. Bonicelli, M. E. Cardinali, and I. Carelli, J. Electroanal. Chem., *131*, 345 (1982).
164. R. Raghavan and R. T. Iwamoto, ibid., *92*, 101 (1978).
165. F. T. McNamara, J. W. Nieft, J. F. Ambrose, and E. S. Huyser, J. Org. Chem., *42*, 988 (1977).
166. (а) O. R. Brown, R. McIntyre, and P. L. H. Miller, J. Electroanal. Chem., *110*, 247 (1980); (б) S. Kashti-Kaplan, J. Hermolin, and E. Kirowa-Eisner, J. Electrochem. Soc., *128*, 802 (1981).
167. H. Lund and L. H. Kristensen, Acta Chem. Scand., *B33*, 495 (1979).
168. O. Fischer and K. Neundlinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *46*, 2544 (1913).
169. S. J. Leach, J. H. Baxendale, and M. G. Evans, Aust. J. Chem., 6, 395 (1953).
170. A. J. Cunningham and A. L. Underwood, Biochemistry, *6*, 266 (1967).
171. B. Janik and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *92*, 235 (1970).
172. C. O. Schmakel, K. S. V. Santhanam, and P. J. Elving, J. Electrochem. Soc., *121*, 345 (1974).
173. S. Kato, J. Nakaya, and E. Imoto, Rev. Polarogr. (Jpn.), *18*, 29 (1972).
174. (а) F. M. Moracci, F. Liberatore, V. Carelli, A. Arnone, I. Carelli, and M. E. Cardinali, J. Org. Chem., *43*, 3420 (1978); (б) I. Carelli, M. E. Cardinali, and F. M. Moracci, J. Electroanal. Chem., *107*, 391 (1980).
175. (а) Y. Ohnishi and M. Kitami, Bull. Chem. Soc. Jpn., *52*, 2674 (1979); (б) Y. Ohnishi, Y. Kikuchi, and M. Kitami, Tetrahedron Lett., 3005 (1979).
176. V. Carelli, F. Liberatore, A. Casini, R. Mondelli, A. Arnone, I. Carelli, G. Rotilio, and I. Mavelli, Bioorg. Chem., *9*, 342 (1980); Chem. Abstr., *94*, 98618 (1981).
177. (а) B. Ke, J. Am. Chem. Soc., *78*, 3649 (1956); (б) Arch. Biochem. Biophys., *60*, 505 (1956).
178. R. F. Powning and C. C. Kratzing, ibid., *66*, 249 (1957).
179. H. Jaegfeldt, J. Electroanal. Chem., *128*, 355 (1981).
180. (а) J. N. Burnett and A. L. Underwood, Biochemistry, *4*, 2060 (1965); (б) A. J. Cunningham and A. L. Undewood, Arch. Biochem. Biophys. *117*, 88 (1966); (в) R. W. Burnett Biochemistry, *7*, 3328 (1968).
181. R. J. Day, S. J. Kinsey, E. T. Seo, N. Welike, and H. P. Silverman, Trans. N. Y. Acad. Sci., *31*, 588 (1972).
182. W. J. Blaedel and R. G. Haas, Anal. Chem, *42*, 918 (1970); W. J. Blaedel and R. A. Jenkins, Anal. Chem., *47*, 1337 (1975); I. Carelli, R. Rosati, and A. Casini, Electrochim. Acta, *26*, 1695 (1981); J. Morioux and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *102*, 6533 (1980).
183. Хомутов Н. Е., Цодиков В. В.//Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 482;//Там же. 1966. Т. 2. С. 722.
184. P. Fuchs, U. Hess, H. H. Holst, and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B35*, 185 (1981).
185. W. H. Smith and A. J. Bard, J. Am. Chem., Soc., *97*, 6491 (1975); O. R. Brown and R. J. Butterfield, Electrochim. Acta, *27*, 1663 (1982).
186. C. Degrand and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 593 (1977); U. Hess, D. Huhn, and H. Lund, ibid., *B34*, 413 (1980).
187. M. Maturova, T. Shun, J. Ctvrtnik, and F. Santavy, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 3321 (1960).
188. M. Kulka, J. Am. Chem. Soc., *68*, 2472 (1946).

189. J. C. Cochran and W. F. Little, J. Org. Chem., *26*, 808 (1961).
190. R. C. Kaye and H. I. Stonehill, J. Chem. Soc., 27 (1951).
191. E. Sturn, H. Kiesele, and F. Daltrozzo, Chem. Ber., *111*, 227 (1978).
192. J. G. Frost and J. H. Saylor, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *82*, 828 (1963).
193. H. Lund, Acta Chem. Scand., *23*, 563 (1969).
194. Безуглый В. Д., Шиманская Н. П., Переслени Е. М.//Ж. общ. хим. 1964. Т. 34. С. 3540; Шиманская Н. П., Коток Л. А., Алехина Т. Ф. и др.//Там же. 1973. Т. 43. С. 1445; 1976. Т. 46. С. 2107.
195. W. N. Greig and J. W. Rogers, J. Electrochem. Soc., *117*, 1141 (1970); *118*, 1089 (1971); S. L. Smith, L. D. Cook, and J. W. Rogers, ibid., *119*, 1332 (1972).
196. K. Nyberg and R. Servin, Acta Chem. Scand., *B30*, 640 (1976); K. Nyberg, Synthesis, 545 (1976).
197. T. Shono, H. Hamaguchi, and Y. Matsumura, J. Am. Chem. Soc., *97*, 4264 (1975); T. Shono, Y. Matsumura, and K. Tsubata, ibid., *103*, 1172 (1981); K. Mitzloff, K. Warning, and H. Jensen, Liebigs Ann. Chem., 1713 (1978).
201. S. Roffia and G. Feroci, J. Electroanal. Chem., *88*, 169 (1978).
202. M. Matsui, T. Sawamura, and T. Adachi, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp Univ., *15A*, 151 (1932); Chem. Abstr., *26*, 5264 (1932).
203. P. Kabasakalian and J. McGlotten, Anal. Chem., *31*, 431 (1959).
204. J.-P. Billon, Bull Soc. Chim. Fr., 1784 (1960); ibid., 1923 (1961).
205. J.-P. Billon, Ann. Chim., *7*, 183 (1962).
206. G. Cauquis, A. Deronzier, J.-L. Lepage, and D. Serve, Bull. Soc. Chim. Fr., 295, 303 (1977).
207. H. H. Rüttinger, R. Spitzner, W. Schroth, H. Matschiner, and R. Ziebig, J. Prakt. Chem., *323*, 33 (1981).
208. F. J. Goodman and J. Q. Chambers, J. Org. Chem., *41*, 626 (1976).
209. M. Falsig and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B34*, 585, 591 (1980).
210. W. Schroth, R. Borsdorf, R. Herzschuh, and J. Seidler, Z. Chem., *10*, 147 (1970).
211. G. Cauquis and M. Maurey, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *266*, 1021 (1968); Bull. Soc. Chim. Fr., 3588 (1972).
212. H. Lund, Coll. Czech. Chem. Commun., *31*, 4175 (1966).
213. J. P. Kitaev and G. K. Budnikov, ibid., *30*, 4178 (1965).
214. A. J. Fry, W. E. Britton, and R. Wilson, J. Org. Chem., *38*, 2620 (1973).
215. Шиманская Н. П., Лодыгин Н. А., Безуглый В. Д.//Ж. общ. хим. 1964. Т. 38. С. 929; Шиманская Н. П., Безуглый В. Д., Бондаренко В. Е.//Там же. 1969. Т. 39. С. 2171.
216. J. Grimshaw and J. Trocha-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1275 (1973).
217. F. Pragst, Z. Chem., *14*, 236 (1974); J. Prakt. Chem., *315*, 549 (1979).
218. F. Pragst, H. Köppel, W. Jugelt, and F. G. Weber, J. Electroanal. Chem., *60*, 323 (1975).
219. F. Pragst and C. Böck, ibid., *61*, 47 (1975).
220. H. Lund, Oesterreich, Chem.-Z., *68*, 43 (1967).
221. S. Millefiori, Ann. Chim., (Rome), *59*, 15 (1969).
222. S. D. Ross, G. J. Kahan, and W. A. Leach, J. Am. Chem. Soc., *74*, 4122 (1952).
223. C. Furlani, S. Bertola, and G. Murpurgo, Ann. Chim. (Rome), *50*, 858 (1960).
224. H. Lund and E. T. Jensen, Acta Chem. Scand., *25*, 2727 (1971).
225. H. Lund, Lecture, 12, Nordiske Kemikermøde, Trondheim, June 1965, Abstract of Papers, p. 33.
226. D. L. Smith and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *84*, 2741 (1962).
227. B. Janik and P. J. Elving, Chem. Rev., *68*, 295 (1968).
228. G. Dryhurst *Electrochemistry of Biological Molecules*, Academic, New York, 1977.
229. P. J. Elving, S. J. Pace, and J. E. O'Reilly, J. Am. Chem. Soc., *95*, 647 (1973).

230. D. Thevenot, J. Electroanal. Chem., *46*, 89 (1973).
231. H. Lund, Acta Chem. Scand., *18*, 1984 (1964).
232. P. Pflegel and G. Wagner, Pharmazie, *22*, 60, 643 (1967).
233. P. Pflegel and G. Wagner, ibid., *24*, 308, 384 (1969).
234. P. Pflegel and G. Wagner, ibid., *27*, 24 (1972).
235. L. F. Wiggins and W. S. Wise, J. Chem. Soc., 4780 (1956).
236. J. Volke, D. Dumanovic, and V. Volkova, Coll. Czech. Chem. Commun., *30*, 246 (1965).
237. J. Armand, K. Chekir, and J. Pinson, Can. J. Chem., *52*, 3971 (1974).
238. J. Pinson and J. Armand, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *266*, 1081 (1968).
239. G. Sartori and C. Furlani, Ann. Chim. (Rome), *45*, 251 (1955).
240. M. P. Strier and J. C. Cavagnol. J. Am. Chem. Soc., *80*, 1565 (1958).
241. J. Pinson and J. Armand, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *268*, 629 (1969); Bull. Soc. Chim. Fr., 1764 (1971).
242. J. Pinson, J.-P. Launay, and J. Armand, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *270*, 1881 (1970).
243. M. Fedoronko and I. Jezo, Coll. Czech. Chem. Commun., *37*, 1781 (1972).
244. O. Fischer and T. H. Thuy, ibid., *41*, 1853 (1976).
245. H. Lund and J. Simonet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *277*, 1387 (1973).
246. P. Martigny, H. Lund, and J. Simonet, Electrochim. Acta, *21*, 345 (1976).
247. D. K. Root, R. D. Pendarvis, and W. H. Smith, J. Org. Chem., *43*, 778 (1978); R. Gottlieb and W. Pfleiderer, Liebigs Ann. Chem., 1451 (1981).
248. R. F. Nelson, D. W. Leedy, E. T. Seo, and R. N. Adams, Z. Anal. Chem., *224*, 184 (1967).
249. L. A. Summers and J. E. Dickeson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1183 (1967).
250. B. J. Tabner and J. R. Yandle, J. Chem. Soc. A, 381 (1968).
251. E. Laviron and L. Roullier, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *274*, 1489 (1972); L. Roullier and E. Laviron, Electrochim. Acta, *21*, 421 (1976); *22*, 669 (1977); *23*, 773 (1978).
252. D. Lloyd, C. A. Vincent, D. J. Walton, J. P. Declercq, G. Germain, and M. van Meerssche, J. Chem. Soc., Chem Commun., 499 (1978); D. Lloyd, C. A. Vincent, and D. J. Walton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 668, 1441 (1980).
253. H. Oelschläger, Arch. Pharm., *296*, 396 (1963); H. Oelschläger, J. Volke, and H. Hoffmann, Coll. Czech. Chem. Commun., *31*, 1264 (1966); H. Oelschläger, J. Volke, H. Hoffmann, and E. Kurek, Arch. Pharm., *300*, 250 (1967).
254. B. Z. Senkowski, M. S. Levin, J. R. Urbigkit, and E. G. Wollish, Anal. Chem., *36*, 1991 (1964).
255. B. Maupas and M. B. Fleury, Electrochim. Acta, *26*, 399 (1981); *27*, 141 (1982).
256. K. Butkiewicz, J. Electroanal. Chem., *90*, 271 (1978).
257. J. M. Mellor, B. S. Pons, and J. H. A. Stibbard, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 761 (1979).
258. R. Schindler, H. Will, and L. Holleck, Z. Elektrochem., *63*, 596 (1959).
259. P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 3245 (1960).
260. Медовщикова Ф. Ф., Постовский И. Я.//Ж. общ. хим. 1954. Т. 24. С. 1989.
261. L. S. Efros and Z. V. Todres, ibid., *27*, 983 (1957).
262. V. Sh. Tsveniashvili, S. I. Zdanov, and Z. V. Todres, Z. Anal. Chem., *224*, 389 (1967).
263. M. Falsig and P. E. Iversen, Acta Chem. Scand., *B31*, 15 (1977).
264. J. Armand, K. Chekir, J. Pinson, and N. Vinot, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *281*, 547 (1975); J. Armand, K. Chekir, and J. Pinson, ibid., *284*, 391 (1977); Can. J. Chem., *56*, 1804 (1978).
265. (a) B. Jambor, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *4*, 55 (1954); (b) B. Jambor, J. Chem. Soc., 1604 (1958); (c) H. Campbell and P. O. Kane, ibid., 3130 (1956); (d) P. Kivalo and K. K. Mustakallio, Suom. Kemistil., *B29*, 154 (1956), *B30*, 214 (1957); (e) B. A. Abdel-Nabey and A. M. Kiwan, J. Electroanal. Chem., *105*, 365 (1979).

266. D. L. Smith and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *84*, 1412 (1962).
267. D. L. McAllister and G. Dryhurst, J. Electroanal. Chem., *59*, 75 (1975); D. Ege-Serpkenci and G. Dryhurst, ibid., *141*, 175 (1982).
268. K. Kretzschmar and W. Jaenicke, Z. Naturforsch., *297*, 285, 999 (1971).
269. S. Kwee and H. Lund, Biochim. Biophys. Acta, *297*, 285 (1973); H. Lund, in *Chemistry and Biology of Pteridines* (W. Pfleiderer, ed.), W. de Gruyter, Berlin, 1975, p. 645.
270. S. Kwee and H. Lund, Bioelectrochem. Bioenerg., *1*, 87 (1974).
271. S. Kwee and H. Lund, J. Electroanal. Chem., *104*, 441 (1979).
272. J. Armand, L. Boulares, K. Chekir, and C. Bellec, Can. J. Chem., *59*, 3237 (1981); J. Armand, L. Boulares, C. Bellec, and J. Pinson, ibid., *60*, 2797 (1982).
273. H. H. Inhoffen and P. Jäger, Tetrahedron Lett., 1317 (1964); ibid., 3387 (1965); H. H. Inhoffen and R. Mahlhop, ibid., 4283 (1966); H. H. Inhoffen, P. Jäger, R. Mahlhop, and C.-D. Mengler, Liebigs Ann. Chem., *704*, 188 (1967).
274. D. W. Clack and N. S. Hush, J. Am. Chem. Soc., *87*, 4238 (1965).
275. A. Stanienda and G. Biebl, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), *52*, 254 (1967).
276. H. J. Callot, A. Louati, and M. Gross, Tetrahedron Lett., *21*, 3281 (1980).
277. Хомяков В. Г., Кругликов С. С., Березовский В. М.//Ж. общ. хим. 1958. Т. 28. С. 2898.
278. F. Fichter and H. DeMontmollin, Helv. Chim. Acta, *5*, 256 (1922).
279. H. Sagae, M. Fujihira, H. Lund, and T. Osa, Heterocycles, *13*, 321 (1979).
280. J. D. Anderson, M. M. Baizer, and E. J. Prill, J. Org. Chem., *30*, 1645 (1965).
281. Безуглый В. Д., Алексеева Т. А.//Ж. анал. хим. 1965. Т. 20. С. 244.
282. Безуглый В. Д., Дмитриева В. Д., Алексеева Т. А.//Там же. 1961. Т. 16. С. 477.
283. C. Prevost, P. Souchay, and J. Chauvelier, Bull. Soc. Chim. Fr., 714 (1951).
284. A. R. Katritzky and J. M. Lagowski, in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, ed.), Vol. 1. Academic, New York, 1963, Chaps. 6 and 7; ibid., Vol. 2, Chaps. 1 and 2.
285. J. M. Bobbitt, H. Yagi, S. Shibuya, and J. T. Stock, J. Org. Chem., *36*, 3006 (1971).
286. P. Kabasakalian and J. McGlotten, Anal. Chem., *31*, 1091 (1959).
287. H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 1927 (1960).
288. O. Manousek and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *29*, 1432 (1964).
289. M. Ochiai, D. Aki, A. Morimoto, T. Okada, K. Shinozaki, and Y. Asahi, Tetrahedron Lett., 2341 (1972); J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 258 (1974).
290. D. A. Hall, D. M. Berri, and C. J. Schneider, J. Electroanal. Chem., *80*, 155 (1977).
291. T. Nonaka, T. Kato, T. Fuchigami, and T. Sekine, Electrochim. Acta, *26*, 887 (1981).
292. J. Tafel and M. Stern, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *33*, 2224 (1900); Эршлер А. Б., Орехова Т. С., Левинсон И. М.//Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 520.
293. V. Kucharczyk, M. Adamovsky, V. Horak, and P. Zuman, J. Electroanal. Chem., *10*, 503 (1963).
294. W. Jaenicke and H. Hoffmann, Z. Elektrochem., *66*, 841 (1962).
295. H. H. Adam and T. A. Joslin, J. Electroanal. Chem., *58*, 393 (1975); H. H. Adam, B. D. Baigrie, and T. A. Joslin, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1287 (1977).
296. J. Tirouflet, R. Robin, and M. Guyard, Bull. Soc. Chim. Fr., 571 (1956).
297. A. Ryvolova, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 420 (1960).
298. A. Dunet and A. Willemart, Bull. Soc. Chim. Fr., 887 (1948).
299. E. Späth and F. Brench, Monatsh. Chem., *50*, 349 (1928).
300. B. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn., *5*, 184 (1930).
301. F. Fichter and I. Stein, Helv. Chim. Acta, *12*, 821 (1929).
302. B. Czochralska and D. Shugar, Biochim. Biophys. Acta, *281*, 1 (1972).

303. T. Wasa and P. J. Elving, J. Electroanal. Chem., *91*, 249 (1978).
304. H. E. Baumgarten, P. L. Creger, and R. L. Zey, J. Am. Chem. Soc., *82*, 3977 (1960).
305. S. Kwee and H. Lund, Acta Chem. Scand., *25*, 1813 (1971); Experientia Suppl., *18*, 387 (1971).
306. J. Armand, Y. Armand, and L. Boulares, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *286*, 17 (1978).
307. C. Furlani, Gazz. Chim. Ital., *85*, 1646 (1955).
308. J. Pinson, J.-P. M'Packo, N. Vinot, J. Armand, and P. Bassinet. Can. J. Chem., *50*, 1581 (1972).
309. H. Oelschläger, J. Volke, G. T. Lim, and U. Bremer, Arch. Pharm., *303*, 364 (1970); H. Oelschläger and F. I. Sengün, Chem. Ber., *108*, 3303 (1975).
310. E. Ochiai, J. Org. Chem., *18*, 534 (1953).
311. A. Foffani and F. Fornasari, Gazz. Chim. Ital., *83*, 1051, 1059 (1959).
312. Варюхина Л. В., Пушкарева З. В.//Ж. общ. хим. Т. 26. С. 1740.
313. Нечаева О. Н., Пушкарева З. В.//Там же, 1958. Т. 28. С. 2693.
314. T. R. Emerson and C. W. Rees, J. Chem. Soc., 1923 (1962).
315. Кудрявцева Н. А., Пушкарева З. В.//Ж. общ. хим. 1965. Т. 35. С. 14.
316. C. R. Warner and P. J. Elving, Coll. Czech. Chem. Commun., *30*, 4210 (1965).
317. T. Kubota and H. Miyazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., *35*, 1549 (1962); T. Kubota and H. Miyazaki, ibid., *39*, 2059 (1966).
318. H. Matschiner and H. Tanneberg, Z. Chem., *20*, 263 (1980).
319. I. Suzuki, M. Nakadate, T. Nakashima, and N. Nagasawa, Tetrahedron Lett., 2899 (1966).
320. M. Tachibana, S. Sawaki, and Y. Kawazoe, Chem. Pharm. Bull., *15*, 1112 (1967).
321. J. Hranilovic, D. Koruncev, and E. Gustak, Electrochem. Tech., *6*, 62 (1968).
322. T. Okano and K. Ohira, Yakugaku Zasshi, *88*, 1170 (1968); Chem. Abstr., *70*, 16609 (1969).
323. Кудрявцева Н. А., Пушкарева З. В., Грязев В. Ф.//Ж. общ. хим. 1965. Т. 35. С. 14.
324. J. Volke, Coll. Czech. Chem. Commun., *23*, 1486 (1958).
325. J. Volke, Experientia, *13*, 274 (1957).
326. J. Tirouflet and E. Laviron, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *247*, 217 (1958); E. Laviron and J. Tirouflet, ibid., *248*, 826 (1959).
327. E. Laviron, Bull. Soc. Chim. Fr., 2325 (1961).
328. J. F. Rusling, J. P. Segretario, and P. Zuman, J. Electroanal. Chem., *143*, 291 (1983).
329. P. E. Iversen and H. Lund, Acta Chem. Scand., *21*, 279 (1967).
330. J. Tirouflet, E. Laviron, J. Metzger, and J. Boichard, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 3277 (1960).
331. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, J. Org. Chem., *33*, 294 (1968).
332. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, Symp. Synthetic and Mechanistic Aspects of Electroorganic Chemistry, Durham, N.C., Oct. 1968, Preprints of Papers, p. 221.
333. J. Kopilov, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *99*, 3450 (1977).
334. J. Volke and V. Volkova, Coll. Czech. Chem. Commun., *20*, 1332 (1955).
335. H. H. G. Jellinek and J. R. Urwin, J. Phys. Chem., *58*, 168 (1954).
336. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 972 (1963).
337. P. E. Iversen and H. Lund, ibid., *21*, 389 (1967).
338. P. E. Iversen, ibid., *24*, 2459 (1970).
339. J. M. Bobbitt and T. Y. Cheng, J. Org. Chem., *41*, 443 (1976).
340. P. G. Gassman and B. L. Fox, J. Org. Chem., *32*, 480 (1967).
341. R. Gompper and A. Schmidt, Angew. Chem., *92*, 468 (1980).
342. J. Volke, R. Kubicek, and F. Santavy, Coll. Czech. Chem. Commun., *25*, 1510 (1960); J. Volke and J. Holubek, ibid., *28*, 1597 (1963).
343. E. Laviron, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *250*, 3671 (1960).

344. V. Krishnan, K. Raghupathy, and H. V. K. Udupa, J. Electroanal. Chem., *88*, 433 (1978).
345. D. N. Schluter, T. Biegler, E. V. Brown, and H. H. Bauer, Electrochim. Acta, *21*, 753 (1976).
346. H. Lund and S. K. Sharma, Acta Chem. Scand., *26*, 2329 (1972).
347. O. Manousek and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *29*, 1432 (1964).
348. (a) D. L. Smith and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *84*, 1412 (1962); (б) S. Kwee and H. Lund, Acta Chem. Scand., *26*, 1195 (1972).
349. G. Dryhurst and P. J. Elving, J. Electrochem. Soc., *115*, 1014 (1968).
350. G. Dryhurst, ibid., *117*, 1118 (1970).
351. C. Dreux, M.-L. Girard, and P. Souchay, C. R. Acad. Sci., Ser. C., *262*, 1565 (1966).
352. G. Dryhurst, J. Electrochem. Soc., *117*, 1113 (1970).
353. H. H. Rüttinger, H. Matschiner, and W. Schroth, J. Prakt. Chem., *321*, 274 (1979).
354. M. Wrona and B. Czochralska, J. Electroanal. Chem., *48*, 433 (1973); M. Wrona, B. Czochralska, and D. Shugar, ibid., *68*, 355 (1976); M. Wrona, ibid., *104*, 243 (1979); M. Wrona and M. Geller, ibid., *104*, 263 (1979).
355. P. E. Iversen, Synthesis, 484 (1972).
356. K. Sugino, K. Shirai, T. Sekine, and K. Odo, J. Electrochem. Soc., *104*, 667 (1957).
357. Иванова В. Х., Бузыкин Б. И., Быстрых Н. Н.//Хим. гетероцикл. соед. 1979. С. 541; Chem. Abstr., *91*, 29566 (1979).
358. R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave, C. R. Sargent, and F. G. Drakesmith, Tetrahedron, *37*, 591 (1981).
359. D. Kyriacou. Eur. Pat. Appl. 18,069 (1980); Chem. Abstr., *94*, 54933 (1981).
360. F. Y. Edamura, D. Kyriacou, and J. Love, U.S. Pat. 4,217,185 (1980); Chem. Abstr., *94*, 22193 (1981).

ГЛАВА 19. СИНТЕЗЫ И РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТОРГАНИЧЕСКИХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. Уайт

В данной главе рассмотрены главным образом электрохимические реакции органических соединений, связанных ковалентной и(или) координационной связью с атомом металла * или с атомом другого элемента. Органические соединения неметаллов включены в данную главу, хотя описаны сравнительно кратко. Для получения дополнительной информации можно воспользоваться обзорами [1—8]. Органические соединения серы и соли карбонионов с металлами группы 1А не включены в данную главу, так как их обычно рассматривают как органические соединения, и они обсуждаются в других главах этой книги.

---

* Некоторые авторы используют термин «металлорганические» (organometallies) для соединений, в состав которых входят как металлы, так и неметаллы. Термин «элементорганические соединения» включает в себя обе вида соединений.

19.1. Электрохимические синтезы

Электрохимический метод получил широкое применение в органическом синтезе, так как он является «чистым» препаративным методом, т. е. позволяет избежать загрязнения продукта реагентами или веществами, образовавшимися из этих реагентов; использование микроэлектрохимических методов дает возможность предвидеть ход синтеза, а также получать необычные промежуточные частицы и достигать необычных степеней окисления элементов. Преимуществом данного метода при синтезе элементорганических соединений является также возможность использования элемента в качестве субстрата. Часто это наименее дорогой доступный исходный материал, который, однако, по ряду причин (например, из-за нерастворимости металлов, явлений пассивации поверхности) не используется в традиционном органическом синтезе.

19.1.1. Синтезы металлорганических соединений из алкилгалогенидов

Электрохимические методы широко использовали для синтеза металлорганических соединений из алкилгалогенидов. С точки зрения промышленного применения наиболее важной реакцией является получение тетраалкилсвинца (процесс фирмы Nalco). Это единственный крупномасштабный электрохимический процесс получения металлорганического соединения. Для того чтобы понять подобные реакции, полезно рассмотреть некоторые химические реакции, применяемые для синтеза металлорганических соединений: 1) реакцию типа реакции Вюрца для получения металлалкилов (см. например, уравнение 19.1) [10]; 2) получение тетраалкилсвинца (уравнение 19.2) [11] и 3) алкилирование солей металлов алкилпроизводными других металлов (уравнение 19.3) [12].

$$SnCl_4 + 4MeCl + 8Na \longrightarrow Me_4Sn + 8NaCl \qquad (19.1)$$

$$4NaPb_n + 4RCl \longrightarrow R_4Pb + 4NaCl + (4n - 1)Pb \qquad (19.2)$$

$$4MeMgI + 2PbCl_2 \longrightarrow Me_4Pb + Pb + 2MgCl_2 + 2MgI_2 \qquad (19.3)$$

(1) Катодные реакции

Получение металлалкилов по реакции типа реакции Вюрца (см. уравнение 19.1) имеет ряд недостатков. Во-первых, необходимо использовать большое количество дорогого восстановителя — металлического натрия и, во-вторых, побочный продукт (хлорид натрия) нерастворим в используемых органических растворителях; его осаждение приводит к блокированию поверхности восстановителя и, в результате, к неполному протеканию реакции. Очевидно, что вместо этой реакции желательно использовать электрохимическую, так как дорогой восстановитель может быть заменен катодным восстановлением, а соответствующий

ему анодный процесс может быть использован для получения хлора. Хлор обычно разрушает металлалкилы, поэтому необходимо разделять анодные и катодные продукты. Элегантное решение этой проблемы дано в работе [13]; восстановление проводили металлическим алюминием в расплаве хлорида натрия и хлорида алюминия (уравнение 19.4). В этом случае побочный продукт ($AlCl_3$) растворим, и реакция протекает очень легко с высокой степенью конверсии (90,5 %). Летучее тетраметилолово получается с выходом 95 %. Расплав хлорида натрия и хлорида алюминия далее подвергается электролизу для регенерации восстановителя и получения хлора (уравнение 19.5), суммарная реакция представлена уравнением (19.6). Побочный продукт (хлор) может быть использован для получения исходных веществ. Метод был применен для получения диметилртути (выход 95,5 %) и ряда алкилпроизводных неметаллов [Me_4Si (выход 100 %), Me_3B (99 %), Me_3Sb (48 %; замечено термическое разложение продукта).

$$3SnCl_4 + 12MeCl + 8Al \xrightarrow{180\ ^\circ C} 3Me_4Sn + 8AlCl_3 \qquad (19.4)$$

$$8AlCl_3 \xrightarrow{+24e} 8Al + 12Cl_2 \qquad (19.5)$$

$$SnCl_4 + 4MeCl \xrightarrow{+8e} Me_4Sn + 4Cl_2 \qquad (19.6)$$

Химический путь получения тетраалкилсвинца (см. уравнение 19.2) с использованием самого металла (в виде его сплава с натрием) дает лучшие результаты, чем реакция типа реакции Вюрца. Его успех возможно обусловлен тем, что по своей природе он является электрохимическим [14]. В этом случае катодное восстановление (уравнения 19.7—19.10) также является привлекательной альтернативой; об его использовании для получения тетраэтилсвинца сообщалось более 50 лет тому назад [15]. В первоначальных работах применяли водные щелочные электролиты, выходы по току были низки [15, 16], возможно, из-за конкурирующего выделения водорода. Значительно лучшие результаты были получены при использовании апротонных растворителей, таких как ацетонитрил [17], пропиленкарбонат [14, 18] или диметилформамид. Так, в ячейке с диафрагмой, в которой католитом служил ацетонитрил с бромидом тетраэтиламмония, а анолитом — водный раствор карбоната натрия, этилбромид был восстановлен на свинцовом катоде с образованием тетраэтилсвинца с выходами 70 (по току) и 80 % (по веществу) [17]. Сравнимые результаты были получены в полностью безводной системе [19], однако добавление небольших количеств воды приводило к выходам 92 (по току) и 95 % (по веществу) [20]. Аналогичные результаты были получены при использовании ацетона и тетрагидрофурана, содержащих воду [21]. Процесс довольно чувствителен к природе катиона электролита фона. Обычно предпочтительно использовать соли тетраалкиламмония или другие ониевые соли; так, в

пропиленкарбонате образуется только углеводород, если в качестве соли фона использована соль металла [18]. Однако в диметилформамиде, содержащем соли металла, образуется тетралкилсвинец [19] с высокими выходами по току и по веществу (≈90 %). Наряду с тетраэтилсвинцом в значительных количествах образуется гексаэтилдисвинец (уравнение 19.8) [22, 23]. Описанный процесс, хотя и позволяет получать тетраалкилсвинец с высоким выходом, не может конкурировать с анодным процессом фирмы Nalco.

$$Pb + 4RX \xrightarrow{+4e} R_4Pb + 4X^- \qquad (19.7)$$

$$2Pb + 6RX \xrightarrow{+6e} R_3PbPbR_3 + 6X^- \qquad (19.8)$$

$$2Br(CH_2)_nBr + 2H^+ + Hg \xrightarrow{+6e} [CH_3(CH_2)_{n-1}]_2Hg + 4Br^- \qquad (19.9)$$

$$n \geqslant 4$$

$$2Br(CH_2)_6Br + 2Hg \xrightarrow{+4e} [(CH_2)_6Hg]_2 \qquad (19.10)$$

Восстановление алкилгалогенидов на ртутных катодах было тщательно изучено (см. гл. 6). Использование низких потенциалов электрода [24—26], применение алкилиодидов (а не алкилбромидов [24] и галогенидов, дающих стабильные радикалы (например, бензилгалогенидов [25, 26] благоприятствуют образованию диалкилртути, а не углеводородов. Низшие алкилгалогениды обычно дают низкие выходы. Неожиданным исключением является трехэлектронное восстановление α,ω-дигалогенидов (см. уравнение 19.9) [27], при котором диалкилртуть образуется с выходом до 96 %.

Полагали [28], что в этих реакциях нестойкими интермедиатами являются соединения состава RHgHgR, например $(C_6H_{11}Hg)_2$ [27]*. Эти данные в сочетании с выделением дибутилртути (выход ≈30 %) при восстановлении бутилбромида в присутствии диоксида углерода (ловушка для карбанионов) [29] указывают на радикальный механизм реакции. Общепринятый механизм представлен уравнениями (19.11)—(19.13). Промежуточный радикал RHg· может также катализировать образование алкилртутьгалогенидов (уравнение 19.14), обычно восстанавливающихся при более низких потенциалах (уравнение 19.5), чем алкилгалогениды. Это приводит к необычному виду кривых ток — время при электролизе при контролируемом потенциале [24]. Каталитическая реакция (см. уравнение 19.14) протекает главным образом с участием соединений со слабой связью углерод — галоген, таких, как бензилбромид [25] и, в особенности, бензилиодид [30]. Для получения соединений алкилртути обычно использовали ячейки с диафрагмой и апротонные растворители (например, ацетонитрил или ДМФА), хотя

* Теперь установлено, что это соединение имеет формулу $[(CH_2)_6Hg]_2$ и циклическое строение (см. уравнение 19.10) (*Дж. Казанова*, частное сообщение).

применение спиртов также дает удовлетворительные результаты [26, 30].

$$RX + Hg \xrightarrow{+e} RHg\cdot + X^- \qquad (19.11)$$

$$2RHg\cdot \longrightarrow RHgHgR \qquad (19.12)$$

$$2RHgHgR \longrightarrow R_2Hg + Hg \qquad (19.13)$$

$$RX + Hg \xrightarrow{RHg\cdot} RHgX \qquad (19.14)$$

$$RHgX \xrightarrow{+e} RHg\cdot + X^- \qquad (19.15)$$

Тетраалкилолово получено при восстановлении алкилбромидов или алкилиодидов (уравнение 19.16) на оловянных катодах в ячейках с диафрагмой; в качестве растворителя использовали водный ацетонитрил [31], ДМФА [32] или этанол [33]. Высокие выходы по веществу (например, 100 % из расчета на расход олова [31]), и по току [31—33] наблюдались при образовании тетраметилолова из метилбромида [31] или метилиодида [32, 33]. При восстановлении более высокомолекулярных алкилбромидов и иодидов выходы значительно ниже 31—33, причем главным образом образуются углеводороды [32]. Однако тетрааллилолово образуется из аллилбромида с выходами по веществу и по току, равными 75 % [31].

$$Sn + 4MeBr(I) \xrightarrow{+4e} Me_4Sn + 4Br^-(I^-) \qquad (19.16)$$

Восстановление этил-, бутил- или октилхлоридов в ячейке с диафрагмой приводит к смеси субвалентных соединений (уравнение (19.17) [34]. Аэрация католита приводит к хорошим выходам дибутил- или диоктилоловооксидов (уравнение 19.18). В ячейке без диафрагмы первичные продукты очевидно окисляются анодно генерированным хлором (уравнение 19.19), образуя в результате смесь алкилоловахлоридов [34].

$$Sn + 2RCl \xrightarrow{+2e} 1/x(R_2Sn)_x + 2Cl^- \qquad (19.17)$$

$$1/x(R_2Sn)_x + {}^1/_2O_2 \longrightarrow R_2SnO \qquad (19.18)$$

$$1/x(R_2Sn)_x + Cl_2 \longrightarrow R_2SnCl_2 \qquad (19.19)$$

При восстановлении 2-цианоэтилиодида на катодах из соответствующих металлов были получены следующие цианоэтильные производные [35, 36а]:

$[NC(CH_2)_2]_2Hg$ $[NC(CH_2)_2]_4Pb$ $[NC(CH_2)_2]_6Sn_2$

$[NC(CH_2)_2]_2TlI$ $[NC(CH_2)_2]_2BiI$

Восстановление 2-цианоэтилиодида на галлиевом электроде не приводит к образованию металлорганических соединений, однако восстановление метилиодида дает триметилгаллий, который был выделен после частичного гидролиза в виде смеси Me_2GaOH и MeGaO [365]. Диметил- и диэтилвисмутбромиды

были получены из метилиодида и этилиодида соответственно при восстановлении на катоде из висмута с последующей обработкой сырого продукта реакции бромом [36а]. Ацетонитрил не является алкилгалогенидом, однако при восстановлении на оловянном катоде он ведет себя аналогичным образом; при этом образуются тетраметилолово и цианид-ион [37]. Аналогично, восстановление тетраэтиламмонийбромида на свинце в ацетонитриле приводит к тетраэтилсвинцу [38] (см. также [4, p. 6, 39]). Дифенилртуть, а также ди(*п*-толил)- и ди(4-метоксифенил)ртуть были получены с выходом 40—50 % при восстановлении соответствующих гидроксидов диарилиодония $[Ar_2I^+]^-OH$ в водном растворе гидроксида натрия на ртутном электроде [40].

(2) Анодные реакции

Как было указано выше, тетраметилсвинец может быть получен алкилированием солей свинца алкилпроизводными других металлов, например реактивами Гриньяра (см. уравнение 19.3). Несомненным улучшением этой химической реакции было бы использование свинцового анода при электролизе реактива Гриньяра; необходимая более высокая степень окисления свинца обеспечивалась бы окислением свинцового анода. Этот принцип используется в процессе получения тетралкилсвинца, разработанном фирмой Nalco. Смесь реактива Гриньяра и соответствующего алкилгалогенида подвергается электролизу с использованием свинцового анода и стального катода. В отсутствие алкилгалогенида на аноде образуется тетраалкилсвинец, а на катоде осаждается магний (уравнение 19.20). Добавленный алкилгалогенид реагирует с магнием (уравнение 19.21); суммарная реакция представлена уравнением (19.22) [41—47]. Выходы по веществу составляют $\approx$98 % [41в, е; 43]. Выходы по току значительно превышают теоретические (например, 175 % [42а]; это означает [45], что реакция (19.20) может протекать без электролиза. Более подробно этот процесс описан в гл. 28.

$$Pb + 4RMgX \xrightarrow{+4e} R_4Pb + 2Mg + 2MgX_2 \qquad (19.20)$$

$$2Mg + 2RX \longrightarrow 2RMgX \qquad (19.21)$$

$$Pb + 2RMgX + 2RX \xrightarrow{+4e} R_4Pb + 2MgX_2 \qquad (19.22)$$

В электрохимическом процессе можно использовать не только реактивы Гриньяра, но и другие алкилирующие агенты. Так, электролиз тетраметилалюмината натрия со свинцовым анодом и ртутным катодом приводит к образованию тетраметилсвинца на аноде и амальгамы натрия на катоде [48, 49] (уравнение 19.23); выходы по току количественные [49]. В качестве растворителя использован ТГФ [48]. Отработанный электролит может быть регенерирован (уравнение 19.24) добавлением метилхлорида, реагирующего с амальгамой с образованием метилнатрия,

который реагирует с триметилалюминием. Стехиометрия всей реакции, включая и стадию регенерации, представлена уравнением (19.25).

$$Pb + 4xHg + 4Na[AlMe_4] \xrightarrow{+4e} Me_4Pb + 4AlMe_3 + 4NaHg_x \qquad (19.23)$$

$$2NaHg_x + MeCl + AlMe_3 \longrightarrow NaAlMe_4 + NaCl + 2xHg \qquad (19.24)$$

$$4NaHg_x + 4MeCl + Pb \xrightarrow{+4e} Me_4Pb + 4NaCl + 4xHg \qquad (19.25)$$

Сообщалось об интересном варианте процесса фирмы «Nalco», в котором алкилирующий агент образуется на катоде, а не добавляется как реагент. Так, тетраэтилсвинец был получен при электролизе этилиодида или этилбромида в ДМФА или ДМСО с кадмиевым катодом и свинцовым анодом [50а]. Результаты согласуются с предположением об одновременном протекании электрохимических (уравнения 19.26, 19.27, суммарное уравнение 19.28) и химических (уравнения 19.29), (19.30); суммарное уравнение 19.31) реакций.

Таким образом, количество электричества, потребляемого на 1 моль вступившего в реакцию свинца, изменяется от 4 до 2*F* [50а]. Для реакции (19.28) необходимо 4*F*/моль, а реакция (19.31) не требует затраты электрического тока. Тетраалкилолово получается аналогичным образом (через цинкалкилы при использовании цинкового катода и оловянного анода [50б, 51].

$$2Cd + 4RX \xrightarrow{+4e} 2R_2Cd + 4X^- \qquad (19.26)$$

$$Pb + 2R_2Cd \xrightarrow{-4e} R_4Pb + 2Cd^{2+} \qquad (19.27)$$

$$2Cd + Pb + 4RX \xrightarrow{+4e} R_4Pb + 2CdX_2 \qquad (19.28)$$

$$4RX + 4Cd \longrightarrow 4RCdX \qquad (19.29)$$

$$4RCdX + Pb \longrightarrow R_4Pb + 2Cd + 2CdX_2 \qquad (19.30)$$

$$4RX + 2Cd + Pb \longrightarrow R_4Pb + 2CdX_2 \qquad (19.31)$$

Наконец, имеется группа реакций с участием алкилгалогенидов, которая, по-видимому, включает стадию взаимодействия анодного генерированного галогена с анодом. Описано [52] образование метиленбис(алюминийдихлорида) при электролизе $HOAlCl_2$ в дихлорметане с электродами из алюминия (можно также использовать платиновый катод) в атмосфере этилена (уравнение 19.32). При использовании дибромметана протекает химическая реакция. Было показано, что в этом случае карбен превращается в этилен, циклопропан, 1,2-дихлорэтан и метилхлорид [53]. Считают, что при электрохимической реакции карбен генерируется на катоде (уравнение 19.33) и реагирует таким же образом. На аноде образуется алюминиевый аналог карбена (уравнение 19.34, 19.35). Обнаружены продукты его взаимодействия с растворителем. Присутствие этилена подавляет катодное восстановление электролита ($HOAlCl_2$); возможно, что это связано с образованием более трудно восстанавливающегося

комплекса [52а]. Эту систему используют в качестве катализатора полимеризации этилена [52б].

$$2CH_2Cl_2 + Al \longrightarrow CH_2(AlCl_2)_2 + :CH_2 \quad (19.32)$$

$$CH_2Cl_2 \xrightarrow{+2e} :CH_2 + 2Cl^- \quad (19.33)$$

$$2Cl^- \xrightarrow{-2e} 2Cl\cdot \quad (19.34)$$

$$2Al + 2Cl\cdot \longrightarrow 2:AlCl \quad (19.35)$$

Возможно, что образование диалкилоловодигалогенидов при электролизе алкилгалогенидов с использованием платинового катода и оловянного анода [54а] протекает по аналогичному механизму. Алкильные радикалы образуются на катоде и димеризуются (уравнение 19.36). Предполагали, что на аноде образуются субвалентные галогениды (уравнения 19.37, 19.38), которые в дальнейшем взаимодействуют с алкилгалогенидом (уравнение 19.39). Реакции (19.38) и (19.39) образуют каталитический цикл, который может повторяться много раз, что объясняет необычно высокую эффективность растворения олова на аноде (до 4,9 моль F) [54а]. Образовавшееся соединение олова(II) реагирует с алкилгалогенидом с образованием соединения олова(IV) (уравнение 19.40).

$$RX \xrightarrow{+e} {}^1/_2RR + X^- \quad (19.36)$$

$$X^- \xrightarrow{-e} X\cdot \quad (19.37)$$

$$Sn + X\cdot \longrightarrow SnX\cdot \quad (19.38)$$

$$SnX\cdot + RX \longrightarrow RSnX + X\cdot \quad (19.39)$$

$$RX + RSnX \longrightarrow R_2SnX_2 \quad (19.40)$$

Этот метод может применяться при синтезе органических производных и других металлов. Были получены соединения никеля и палладия (но не платины) общей формулы $L_2M(R)X$ ($L = Et_3P$, MeCN, py; $R = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$; $M = Pd$, Ni; $X =$ = Cl, Br или CN) [54б].

Особый интерес представляет тот факт, что, по крайней мере на никелевых анодах, нитрилы RCN ($R = Et$, Ph, C_6F_5 или $PhCH_2$) ведут себя так же, как и алкилгалогениды (ср. обсуждавшийся выше катодный синтез тетраметилолова из ацетонитрила [36]). С использованием этого же метода были получены галогениды кадмийорганических соединений [54, в].

19.1.2. Синтезы металлорганических соединений из олефинов

Для синтеза металлорганических соединений из олефинов использовали как анодные, так и катодные процессы. Несомненно, что наиболее выдающийся вклад в обе эти области синтеза внесли Циглер, Лемкуль и их сотрудники из Мюльхайма. Был разработан ряд анодных реакций, известных под названием

мюльхаймский метод алюминийалкилов [13], который представляет собой привлекательную альтернативу процессу получения тетраалкилсвинца, разработанному фирмой Nalco, хотя, по-видимому, он не был использован в промышленности.

(1) Анодные реакции

Ниже будет дано только краткое описание мюльхаймского метода; более детально он описан в работах [55—68]. В основе этого метода лежат следующие реакции: 1) образование триэтилалюминия из металла, олефина и водорода (уравнение 19.41) [55, 57, 58], 2) катодное осаждение алюминия и анодное образование этильных радикалов при электролизе расплава $Na[F(AlEt_3)_2]$ [56, 59] и 3) образование тетраэтилсвинца при использовании свинцовых анодов (уравнение 19.42) [56, 59]. Отработанный электролит легко регенерируется (уравнение 19.43). Суммарная реакция образования тетраэтилсвинца представлена уравнением (19.44). Недостатки этого процесса состоят в том, что, во-первых, осажденный на катоде алюминий реагирует с продуктом (с образованием $Et_3Al + Pb$) [60] и, во-вторых, что алюминий представляет собой твердое вещество, а это затрудняет работу при непрерывном процессе [61]. Другая последовательность реакций с использованием электролита, из которого на катоде осаждается натрий (в расплавленном виде) (уравнения 19.45—19.47) [61, 62], снимает вторую проблему (однако первая остается). При этом также образуется триэтилалюминий (уравнение 19.45), который отгоняется вместе с продуктом и от которого продукт трудно отделить. Эти проблемы были остроумно преодолены использованием ртутных катодов [62, 63] и электролита в виде смеси расплавов солей [64, 66]. Сочетание реакции в электролизере (уравнение 19.48) вспомогательной электродной реакции регенерации металлического натрия из амальгамы (уравнение 19.49), реакции образования гидрида натрия (см. уравнение 19.46) и стадии регенерации электролита (уравнение 19.50) приводит к той же самой суммарной реакции, что и приведенная выше (см. уравнение 19.44). Можно также использовать электролиты на основе бора [67—70].

$$Al + 3CH_2{=}CH_2 + 1{}^1/_2H_2 \longrightarrow Et_3Al \quad (19.41)$$

$$Na[F(AlEt_3)_2] + {}^3/_4Pb \xrightarrow{+3e} Na[AlFEt_3] + Al + {}^3/_4Et_4Pb \quad (19.42)$$

$$Na[AlFEt_3] + Et_3Al \longrightarrow Na[F(AlEt_3)_2] \quad (19.43)$$

$${}^3/_4Pb + 3CH_2{=}CH_2 + 1{}^1/_2H_2 \xrightarrow{+3e} {}^3/_4Et_4Pb \quad (19.44)$$

$$Na[AlEt_4] + Pb \xrightarrow{+e} Na + {}^1/_4Et_4Pb + Et_3Al \quad (19.45)$$

$$Na + {}^1/_2H_2 \longrightarrow NaH \quad (19.46)$$

$$NaH + Et_3Al + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Na[AlEt_4] \quad (19.47)$$

$$Na[AlEt_4] + Na[AlFEt_3] + Pb + xHg \xrightarrow{+e} Na[F(AlEt_3)_2] + {}^1/_4Et_4Pb + NaHg_x \quad (19.48)$$

$$NaHg_x \xrightarrow{+e} xHg + Na \quad (19.49)$$

$$Na[F(AlEt_3)_2] + NaH + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow Na[AlEt_4] + Na[AlFEt_3] \quad (19.50)$$

Метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец и аналогичные соединения были получены при электролизе метилциклопентадиенида натрия с марганцевым анодом и медным катодом в атмосфере монооксида углерода [71]. При добавлении метилциклопентадиена анион может непрерывно генерироваться на катоде (уравнение 19.51) и окисляться на аноде (уравнение 19.52), суммарная реакция выражена уравнением (19.53). В атмосфере азота образуется бис(метилциклопентадиенил)марганец (уравнение 19.54). Эти реакции использовали для синтеза ряда соединений с различными заместителями в циклопентадиенильных кольцах [71]. Описан [72] также электрохимический синтез комплекса $MeC_5H_4Mn(CO)_3$; по-видимому, этот процесс является катодным.

$$MeC_5H_5 \xrightarrow{+e} MeC_5H_4^- + {}^1/_2H_2 \quad (19.51)$$

$$MeC_5H_4^- + Mn + 3CO \xrightarrow{-e} MeC_5H_4Mn(CO)_3 \quad (19.52)$$

$$MeC_5H_5 + Mn + 3CO \xrightarrow{+e} MeC_5H_4Mn(CO)_3 + {}^1/_2H_2 \quad (19.53)$$

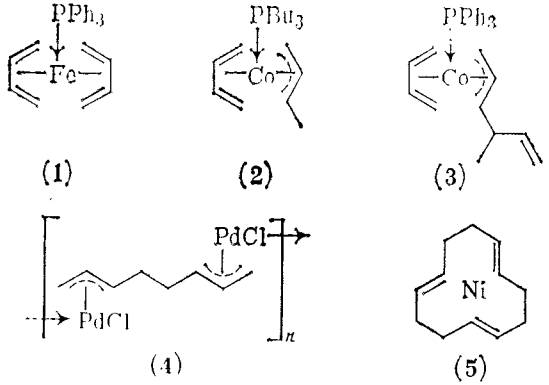
$$2MeC_5H_5 + Mn \xrightarrow{+2e} (MeC_5H_4)_2Mn + H_2 \quad (19.54)$$

(2) Катодные реакции

Восстановление акрилонитрила в водном растворе щелочи на оловянных катодах дает тетракис(2-цианоэтил)олово (уравнение 19.55) [73—76] с выходом по току до 60 % [73]. Метакрилонитрил ведет себя аналогичным образом [74]. Низкие плотности тока [73] и низкие потенциалы электрода [75] благоприятствуют протеканию реакции, что наводит на мысль о радикальном механизме, аналогичном обсуждавшемуся ранее для образования соединений диалкилртути при восстановлении алкилгалогенидов [75]. К побочным продуктам восстановления акрилонитрила относятся адиподинитрил и пропионитрил [75], а на катодах из ртути и свинца образуются только эти соединения [см. гл. 19]. Однако сообщалось, что при восстановлении винилметилкетона на ртутном катоде образуется $Hg(CH_2CH_2COMe)_2$ [77].

$$4CH_2{=}CHCN + 4H_2O + Sn \xrightarrow{+4e} (NCCH_2CH_2)_4Sn + 4^-OH \quad (19.55)$$

Ряд соединений был получен при восстановлении солей переходных металлов или их соединений в присутствии бутадиена. Восстановление трис(пентандион-2,4-ато)железа в метаноле, содержащем хлорид лития, трифенилфосфин и бутадиен (или изопрен), проводившееся при —15 °C в ячейке с диафрагмой при постоянном напряжении на ртутном катоде, привело к соединению (1) (или его изопреновому аналогу), которое выкристаллизовывалось из электролита [78]. Подобным же образом соединение (2) получается из хлорида кобальта в метаноле, содержащем бутадиен и трибутилфосфин. Замена трибутилфосфина на трифенилфосфин приводит к образованию соединения (3) и некоторого количества $(Ph_3P)_3CoCl$ [79]. Восстановление хлорида палладия в Me_2SO при постоянном потенциале идет с потреблением одного электрона и образованием полимерного комплекса (4). Он был идентифицирован превращением в мономерное производное бициклопентадиенила в результате реакции с циклопентадиенилталлием [80].



Сообщалось об электрохимических синтезах ряда комплексов циклооктадиена-1,5. Первым был $[Cu(C_8H_{12})_2]ClO_4$, образующийся при электролизе перхлората меди(II) с использованием медных электродов в метаноле [81]. Это соединение, по-видимому, образуется как в анодной, так и в катодной реакции и кристаллизуется на обоих электродах. Электролиз бис(пентандион-2,4-ато)никеля в пиридине, содержащем циклооктадиен и тетрабутиламмонийбромид, приводит к бис(циклооктадиен)никелю (уравнение 19.56), кристаллы которого получаются с выходом 70 % [82—84]. Алюминий растворяется на аноде (выход по току 100 %), при этом образуется трис(пентандион-2,4-ато)-алюминий. Аналогично, восстановление бис(пентандион-2,4-ато)-кобальта в ячейке с диафрагмой приводит к образованию циклооктен-4-ил(циклооктадиена-1,5)кобальта (уравнение 19.57) [85]. Возможно, что промежуточным продуктом в этой реакции является соединение $[(C_8H_{12})_2Co]^-$. Оно способно окисляться на алюминиевом электроде, поэтому нужно использовать ячейку с диафрагмой.

$$Ni(C_5H_7O_2)_2 + {}^2/_3Al + 2C_8H_{12} \xrightarrow{+2e} (C_8H_{12})_2Ni + {}^2/_3Al(C_5H_7O_2)_3 \quad (19.56)$$

$$Co(C_5H_7O_2)_2 + 2C_8H_{12} \xrightarrow{+H^+ + 3e} C_8H_{12}CoC_8H_{13} + 2C_5H_7O_2^- \quad (19.57)$$

Реакция, аналогичная реакции (19.56), наблюдается в ячейке без диафрагмы при замене диена циклооктатетраеном. Циклооктатетраенникель выделяется из электролита в виде черных кристаллов [82—84]. Алюминиевые электроды можно заменить на никелевые. В этом случае исходное вещество, расходуемое на катоде, образуется вновь при растворении никелевого анода, т. е. исходным веществом становится материал анода. При электролизе на никелевых электродах при —60 °С получен бис(циклооктатетраен)никель, загрязненный электролитом Bu_4NBr [84]. В процессах восстановления был получен ряд циклооктатетраеновых комплексов титана. Электролиз раствора тетрахлорида титана в пиридине, не содержащем другого электролита, на алюминиевых электродах дает комплекс $C_8H_8Ti(py)Cl$ с выходом 77 % [86]. В ТГФ аналогичный комплекс $C_8H_8Ti(ТГФ)Cl$ получен с выходом 68 %. Выдержка растворов $TiCl_4$ в ТГФ с алюминиевыми электродами без пропускания тока в течение 24 ч приводит к $(ТГФ)_3TiCl_3$. Электролиз этого соединения в присутствии 2 моль циклооктатетраена дает $(C_8H_8)_2Ti$ с выходом 45 %. Электролиз растворов $C_5H_5TiCl_3$ или $Ti(OR)_4$ в ТГФ дает соответственно $C_5H_5(C_8H_8)Ti$ и $(C_8H_8)_3Ti_2$ [86]. Электрохимическим путем были получены также циклооктатетраеновые комплексы циркония [87].

Наконец, был получен (циклододекатриен-1,5,9)никель (**5**) при восстановлении бис(пентандион-2,4-ато)никеля в присутствии циклического триена на алюминиевом катоде в ячейке с диафрагмой с использованием пиридина в качестве растворителя [82, 84].

19.1.3. Синтезы металлорганических соединений из кетонов и монооксида углерода

Образование диалкилртути при восстановлении алифатических кетонов (уравнение 19.58) в ячейке с диафрагмой в водном [88—92] или водно-этанольном [93] растворе серной кислоты известно более 70 лет. Продукт образуется с низким выходом по току; наибольшие выходы составляют 25—30 %. Основными продуктами являются продукты обычного восстановления кетонов — пинакон и спирт. Интермедиатами в этой реакции являются $RR\dot{C}OH$ и $[RR'(HO)C]_2Hg$. Из бензальдегида образуется дибензилртуть, но он является единственным альдегидом, способным участвовать в подобной реакции [94]. При восстановлении кетонов на свинцовом электроде получаются смеси продуктов неопределенного состава. [4, 7, 95—97].

$$2RCOR' + 6H^+ + Hg \xrightarrow{+6e} (RR'CH)_2Hg + 2H_2O \qquad (19.58)$$

Монооксид углерода в качестве исходного вещества начали использовать сравнительно недавно. Уже упоминался синтез $MeC_5H_4Mn(CO)_3$ (см. разд. 19.1.2). Карбонилы металлов и карбонил-анионы были получены при электролизе пентандиоатных комплексов трехвалентных (V, Cr) и двухвалентных (Mn, Fe, Co, Ni) металлов при давлении монооксида углерода, равном $5\cdot10^3 - 20\cdot10^3$ кПа (ячейка без диафрагмы, пиридин с Bu_4NBr, катод из графита или стали, анод из алюминия) [98]. При этом были получены соответствующие карбонилы с хорошими выходами: $V(CO)_6^-$ (30 %), $Cr(CO)_6$ (60 %), $Mn_2(CO)_{10}$ (45 %), $Fe(CO)_5$ (65 %), $Co(CO)_4^-$ (20 %) и $Ni(CO)_4$ (40 %); при использовании усовершенствованного процесса выход $Cr(CO)_6$ составил 85 % [99], а выход $V(CO)_6^-$ был равен 82 % [100]. Процесс может протекать сложно, так как выходы по току умеренные и происходит восстановление пиридина в бипиридил. Однако основные реакции [на примере $V(CO)_6^-$] представлены уравнениями (19.59) и (19.60).

$$V^{3+} + 6CO \xrightarrow{+4e} V(CO)_6^- \qquad (19.59)$$

$$^1/_3Al \xrightarrow{-4e} {}^1/_3Al^{3+} \qquad (19.60)$$

19.1.4. Синтезы координационных соединений

В последнее время появились сообщения о синтезе некоторых типов координационных соединений переходных металлов из самих металлов. Описана универсальная реакция [101—103] и специальные ячейки [104], созданные для ее проведения. Общая реакция представлена уравнением (19.61), где RH — соединение со слабокислыми свойствами {спирт, фенол, пентандион-2,4 [101, 102], тиол, 5,5-диметилциклогексан дион-1,3, ацетоуксусный эфир, малоновый эфир или этиленбис(4-иминопентанон-2) [103]}. Использовали ячейки без диафрагмы с анодом из того металла, координационное соединение которого необходимо получить, электролит состоял из галогенида с добавлением инертной соли.

Считают [101], что механизм реакции включает катодное восстановление слабой кислоты до аниона (уравнение 19.62), анодное образование галогенида металла (уравнение 19.63) и взаимодействие аниона с галогенидом с образованием продукта реакции (уравнение 19.64). В качестве растворителя используют спирты, ацетонитрил и ТГФ. Выходы по веществу и по току составляют: 85—100 % для этоксидов железа(II), кобальта(II) и никеля(II), *н*-бутоксидов и пентандионатов кобальта(II), *трет*-бутоксидов кобальта(II) и никеля(II), феноксида кобальта(II); 60—85 % — для метоксидов железа(II) и кобальта(II) и 25—30 % — для *трет*-бутоксида железа(II) [101].

$$M + nRH \xrightarrow{ne} MR_n + {}^n/_2H_2 \qquad (19.61)$$

$$nRH \xrightarrow{+ne} nR^- + {}^n/_2H_2 \qquad (19.62)$$

$$nX^- + M \xrightarrow{-ne} MX_n \qquad (19.63)$$

$$nR^- + MX_n \longrightarrow MR_n + nX^- \qquad (19.64)$$

$$nR^- + M \xrightarrow{-ne} MR_n \qquad (19.65)$$

Аналогичную реакцию (см. уравнение 19.61) можно также провести с использованием в качестве электролита только тетраэтиламмонийперхлората [105]. Считают, что в этом случае возникший на катоде анион (см. уравнение 19.62) может непосредственно окисляться на аноде до продукта реакции (уравнение 19.65). RH может быть пентандионом, 3-гидрокси-2-метилпироном-4 или 2-ацетилпирролом; в качестве металла используют Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu или In; продукты реакции являются соединения типов MR, MR_3, MR_4 или MOR_2. Выходы составляют 50—90 % [105].

Возможно, что механизм окисления анионов боранов на металлических анодах в присутствии трифенилфосфина аналогичен механизму процесса получения хелатов [105]. Эта реакция представляет собой удобный путь получения металлоборанов, таких как $CuBH_4(PPh_3)_2$, $CuB_3H_8(PPh_3)_2$ или $AgB_3H_8(PPh_3)_2$ [106].

Описан [107] интересный процесс получения некоторых комплексов ацетонитрила исходя из металлов. Электролиз хлора или брома в ацетонитриле с ванадиевым анодом приводит к соединению $VCl_2 \cdot 2MeCN$ или $VBr_2 \cdot MeCN$ [107а]. Электролиз проводили в ячейке без диафрагмы, в качестве электролита фона использовали тетраэтиламмонийперхлорат, катодом служила платина. Впоследствии аналогичные соединения ацетонитрила были получены с анодами из Mn, Fe, Cu и Ni [107б]. Такие соединения, как $MnBr_2 \cdot MeOH$ были получены в смеси метанола с бензолом [107б]. Выходы по току, рассчитанные на основании общего уравнения (19.66), значительно отличаются друг от друга. Так, для $VCl_2 \cdot 2MeCN$ он равен 275 % [107а], для $VBr_2 \cdot MeCN$ — лишь 33 %. Так как химическая реакция галогенов и металлического ванадия приводит к галогенидам ванадия(III), это служило доводом в пользу того, что конкурирующая химическая реакция не является причиной превышения теоретического выхода по току. Был предложен [107б] радикально-цепной механизм, подобный механизму образования диалкилоловодигалогенидов на оловянных анодах (см. уравнение 19.38 и 19.39).

19.1.5. Синтезы органических соединений неметаллов

Так как неметаллы часто не являются проводниками (за исключением, например, графита) и в этих случаях их нельзя использовать в качестве электродных материалов, можно было ожидать, что эти элементы сами по себе не должны быть подходящими исходными веществами для электрохимических синтезов. Однако дело обстоит не так.

Восстановление суспензий серы или селена на графитовом катоде в водном растворе сульфата натрия, насыщенном акрилонитрилом, дает ди(цианоэтил)сульфид (выход по току 15 %) [108, 110] или ди(цианоэтил)селенид выход по току 23 %) [109, 110]. При использовании теллурового катода было получено соответствующее соединение теллура [109, 110]. Так как в отсутствие активированных олефинов образуются сероводород или селеноводород (уравнение 19.67) с высокими выходами по току [108, 109], то их рассматривают как интермедиаты. Известна реакция присоединения этих соединений к акрилонитрилу по типу реакции Михаэля (уравнение 19.68), этот факт может объяснить путь образования конечных продуктов. Этот же механизм был предложен [110] для образования тетракис(2-цианоэтил)олова на оловянных катодах, но по-видимому, в данном случае больше подходит радикальный механизм [75] (см. разд. 19.1.2).

$$S(Se) + 2H_2O \xrightarrow{+2e} H_2S(H_2Se) + 2^-OH \qquad (19.67)$$

$$H_2S(H_2Se) + 2CH_2{=}CHCN \longrightarrow S(\text{или } Se)(CH_2CH_2CN)_2 \qquad (19.68)$$

Некоторые реакции фосфора, по-видимому тоже протекают через промежуточное образование гидрида, т. е. фосфина. Электрохимическое восстановление фосфора до фосфина хорошо известно [111] и действительно используется для получения ряда соединений (уравнение 19.69). Восстановление белого фосфора в присутствии циклогексанона приводит к циклогексил(2-гидроксициклогексил)фосфиноксиду с выходом по току 17 % [112а] [ячейка с диафрагмой, свинцовый катод, платиновый анод, $MeCO_2H$, конц. HCl, $Zn(OAc)_2$]. Это соединение получается также при химической реакции фосфина с циклогексаноном в кислой среде (уравнение 19.70) [113]. Таким образом, фосфин может быть интермедиатом в электрохимической реакции. То же самое справедливо для электрохимического восстановления белого фосфора в присутствии формальдегида (добавленного в виде 37 %-го водного раствора) или ацетальдегида (в виде паральдегида). В результате реакции образуется трис(гидроксиметил)- или трис(1-гидроксиэтил)фосфиноксид [112б]. В данном случае также известны аналогичные химические реакции фосфина с формальдегидом (уравнения (19.71)—(19.73) [114]. Реакция электрохимического восстановления (уравнение 19.74, получающееся при суммировании уравнений 19.69, 19.71—19.73) протекает с 60—70 %-м выходом по току и веществу при реакции с формальдегидом (при реакции с ацетальдегидом выход 40—45 %).

$$^1/_4P_4 + 3H_2O \xrightarrow{+3e} PH_3 + 3^-OH \qquad (19.69)$$

$$2C_6H_{10}O + PH_3 \longrightarrow C_6H_{11}(HOC_6H_{10})P(O)H \qquad (19.70)$$

$$PH_3 + 3CH_2O \longrightarrow P(CH_2OH)_3 \qquad (19.71)$$

$$P(CH_2OH)_3 + H_2O + CH_2O \longrightarrow [P(CH_2OH)_4]^+ {}^-OH \qquad (19.72)$$

$$HO{-}P(CH_2OH)_4 \longrightarrow (HOCH_2)_3PO + CH_3OH \qquad (19.73)$$

$$^1/_4P_4 + 4CH_2O + 3H_2O \xrightarrow{+3e} (HOCH_2)_3PO + CH_3OH + 3^-OH \qquad (19.74)$$

Электрохимические реакции удобны для получения солей фосфония, так как они позволяют избежать применения фосфина.

Если белый фосфор восстанавливать в ячейке с диафрагмой на свинцовом катоде в присутствии стирола, то основным продуктом является 2-фенилэтилфосфин (уравнение 19.75) [115]. Однако выход по току низок (15 %) и образуется ряд других продуктов — фосфин, трис(2-фенилэтил)фосфин и тетракис(2-фенилэтил)дифосфин.

$$^1/_4P_4 + PhCH{=}CH_2 + 3H_2O \xrightarrow{+3e} PhCH_2CH_2PH_2 + 3^-OH \quad (19.75)$$

Фосфорорганические соединения получаются также при восстановлении смесей алкилгалогенидов и белого фосфора в ДМФА [116]. Использование бутилбромида приводит к смеси PH_3, $BuPH_2$, Bu_3PO, Bu_2PPBu_2 и некоторых других продуктов. Основным продуктом был частично алкилированный полимер фосфора [116]. Лучшие результаты были получены в метаноле, причем при использовании этилиодида основными продуктами были триэтилфосфиноксид (выход по току 29—44 %), этилен (28—38 %) и бутан (16 %) [117].

Черный фосфор получают из обычной белой аллотропной формы при давлениях 10 кПа и высоких температурах; он обладает электропроводностью. Сообщали об его использовании в качестве растворимого анода при электролизе растворов реактивов Гриньяра с целью получения третичных фосфинов [118]. Можно предположить, что реакция протекает аналогично реакции в процессе фирмы Nalco.

Другой метод электрохимического синтеза фосфорорганических соединений заключается в анодном образовании галогенов в присутствии белого фосфора. Галогены и фосфор реагируют с образованием галогенидов фосфора, которые могут реагировать с нуклеофилами в растворе. Так, электролиз красного [119] или белого [120] фосфора в спиртовом растворе хлороводорода на графитовых электродах в ячейке без диафрагмы приводит к триалкилфосфатам (уравнение 19.76). Выходы по току составляли от 40 (в растворе MeOH) до 70 % (бутанол), выходы по веществу равны 55—88 % [119]. При аналогичной химической реакции (уравнение 19.77) выходы триалкилфосфатов превышали 80 % [12].

$$^1/_4P_4 + 4ROH + HCl \xrightarrow{+5e} (RO)_3PO + RCl + 2^1/_2H_2 \quad (19.76)$$

$$^1/_4P_4 + 4ROH + 2^1/_2Cl_2 \longrightarrow (RO)_3PO + RCl + 4HCl \quad (19.77)$$

Можно ожидать, что электрохимические реакции (см., например, уравнение 19.76) будут играть значительную роль в промышленных процессах, так как они позволяют более эффективно использовать сырье (хлор) и электричество (которое необходимо при получении хлора для химической реакции), а также потому, что уменьшается образование нежелательных побочных продуктов (например, HCl).

Другим примером подобной реакции является образование этилсиликатов при электролизе этанольного раствора хлорово-

дорода в ячейке без диафрагмы с анодом из ферросилиция и инертным (например, графитовым) катодом [122, 123].

Синтезы тетраметилсилана (уравнение 19.78), триметилбора и триметилвисмута из соответствующих хлоридов и метилхлорида уже упоминались выше (см. разд. 19.1.1) [13].

$$SiCl_4 + 4MeCl \xrightarrow{+8e} Me_4Si + 4Cl_2 \quad (19.78)$$

19.2. Электрохимические реакции

В этом разделе рассмотрены электрохимические реакции элементорганических и координационных соединений.

19.2.1. Органические соединения *sp*-металлов

Алкил- и арилпроизводные алюминия и магния. Анодное окисление алюминийалкилов и реактивов Гриньяра упоминалось в разд. 19.1.1. В обоих случаях окисляемая на аноде частица является анионом, который либо добавляется [например, $F(AlEt_3)_2^-$], либо образуется (в случае реактива Гриньяра) *in situ* (уравнение 19.79) [47б, 124, 125]. Для соединений магния катодная и анодная реакции могут быть представлены уравнениями (19.80) и (19.81); учитывая существование равновесия Шленка (уравнение 19.82), результирующую реакцию, протекающую в ячейке, можно представить уравнением (19.83).

$$4RMgX \rightleftarrows 2RMg^+ + 2RMgX_2^- \quad (19.79)$$

$$2RMg^+ \xrightarrow{+2e} R_2Mg + Mg \quad (19.80)$$

$$2RMgX_2^- \xrightarrow{-2e} 2R\bullet + 2MgX_2 \quad (19.81)$$

$$R_2Mg + MgX_2 \rightleftarrows 2RMgX \quad (19.82)$$

$$2RMgX \xrightarrow{+2e} 2R\bullet + MgX_2 + Mg \quad (19.83)$$

Для соединений алюминия катодное осаждение металла, повидимому, включает восстановление катиона натрия (уравнение 19.84) и последующую реакцию натрия с триэтилалюминием, возникающим в соответствии с равновесием (19.85), что и приводит к образованию металлического алюминия (уравнение 19.86). Учитывая анодную реакцию (уравнение 19.87), вся совокупность реакций может быть записана уравнением (19.88).

$$3Na^+ \xrightarrow{+3e} 3Na \quad (19.84)$$

$$4[F(AlEt_3)_2]^- \rightleftarrows 4[AlFEt_3]^- + 4AlEt_3 \quad (19.85)$$

$$3Na + 4AlEt_3 \longrightarrow 3Na[AlEt_4) + Al \quad (19.86)$$

$$3[AlEt_4]^- \xrightarrow{-3e} 3Et\bullet + 3AlEt_3 \quad (19.87)$$

$$4[F(AlEt_3)_2]^- \longrightarrow 4[AlFEt_3]^- + Al + 3Et\bullet \quad (19.88)$$

На инертном катоде радикалы, образовавшиеся из металлорганических соединений алюминия и магния, а также кадмия и цинка [126], вступают в типичные для радикалов реакции, например в реакцию отрыва водорода от эфирных растворителей [47а, в, е], диспропорционирования [47а, 126] или сочетания [47а, д; 126]. Из соединений, содержащих связи Al—H, образуется водород [127]. Радикалы могут быть также захвачены такими соединениями, как стирол (уравнение 19.89; R = *н*- или *трет*-Bu) или бутадиен [128, 129].

$$2R\bullet + PhCH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2CHPhCHPhCH_2R \qquad (19.89)$$

При электролизе $Na[F(AlEt_3)_2]$ с использованием алюминиевого анода образовавшиеся этильные радикалы (см. уравнение 19.88) взаимодействуют с анодом, образуя триэтилалюминий. В конечном результате происходит перенос металла с анода на катод. На катоде осаждается очень чистый металл, например, 99,99 %-й [56, 59б], и этот процесс можно использовать для электрохимического рафинирования алюминия [130—133]. Этот процесс детально обсуждается в работе [133]. Сообщалось об аналогичных процессах, осуществленных для бериллия [134, 135] и галлия, индия, цинка, кадмия [134, 136]. Таким же образом можно рафинировать висмут и теллур [133], но с другими металлами осуществить этот процесс не удалось; например магний осаждается на катоде, но, что удивительно, магниевый анод не растворяется [137].

Алкил- и арилртуть. На полярограммах этих соединений имеются две необратимые одноэлектронные волны [30]. Реакции, соответствующие первой волне, представлены уравнениями (19.90)—(19.92). Ранее предполагали, что электропроводное вещество черного цвета, образующееся на катоде при электролизе хлоридов алкилртути в жидком аммиаке [138], представляет собой радикалы RHg•, но позднее было показано, что это вещество не обладает свойствами свободных радикалов [139, 140].

$$RHgX \xrightarrow{+e} RHg\bullet + X^- \qquad (19.90)$$

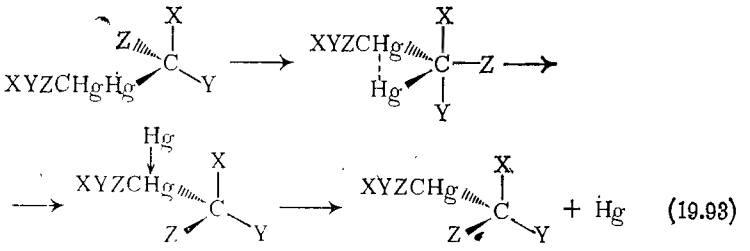
$$2RHg\bullet \longrightarrow RHgHgR \qquad (19.91)$$

$$RHgHgR \rightleftharpoons R_2Hg + Hg \qquad (19.92)$$

При восстановлении EtHgBr наблюдали [28] короткоживущие частицы ($t_{1/2} \approx 10^{-2}$ с). Те же частицы образовывались без пропускания тока при адсорбции Et_2Hg на поверхности поляризованного ртутного электрода. Предположили, что это вещество отвечает формуле EtHgHgEt и образуется по уравнениям (19.90) и (19.91) или при сдвиге влево равновесия (19.92). Оно восстанавливается в водном метаноле при 1,8 В (отн. нас. КЭ), т. е. при более отрицательном потенциале, чем потенциал восстановления RHg•, которому, как предполагают, соответствует вторая волна электрохимического восстановления EtHgBr, расположенная при —1,32 В (отн. нас. КЭ) в водном этаноле [30].

Совместное восстановление EtHgCl и C_5F_5HgBr приводит к продуктам перекрестного сочетания, однако они не образуются при совместной адсорбции Et_2Hg и $(C_6F_5)_2Hg$. Это наводит на мысль, что реакция (19.91) необратима и что в равновесии (19.92) радикалы RHg· не являются интермедиатами. По-видимому, в соответствии с уравнением (19.92) происходит прямое отщепление или включение атома ртути.

Общепризнано, что конечным продуктом восстановления является R_2Hg [138—141]. Это согласуется с оценкой константы равновесия уравнения (19.92), указывающий на то, что даже на поверхности ртути равновесие сильно сдвинуто вправо. По-видимому, механизм прямого отщепления при образовании R_2Hg согласуется со стереохимическими исследованиями. Можно считать, что в молекулах диалкилдиртути, имеющих асимметрические алкильные группы (—CXYZ), отщепление ртути сопровождается образованием треугольного бипирамидального интермедиата, что приводит к инверсии у одного из асимметрических атомов углерода (уравнение 19.93). Таким образом, из оптически активного соединения должна образоваться оптически неактивная *мезо*-диалкилртуть (заимствована номенклатура для соединений типа XYZC—CXYZ). Именно такое соединение было обнаружено [24] при восстановлении оптически активного алкилиодида *. Аналогичные, но менее определенные результаты были получены [141] при изучении оптически активного бромида *втор*-бутилртути; образовавшаяся диалкилртуть была оптически неактивной, но не было установлено, была ли это *мезо*-форма или же смесь *мезо*- и (±)-форм.



(19.93)

Вторая волна для галогенидов алкилртути соответствует восстановлению первоначально образовавшегося радикала (уравнения 19.94, 19.95). По-видимому, этот процесс аналогичен химическому восстановлению алкилртутьгалогенидов амальгамой натрия [142]. Как и восстановление амальгамами, он протекает с полным сохранением конфигурации [24]. Если стадию протонирования рассматривать как электрофильное замещение у атома углерода, то легко понять стереоспецифичность процесса, так

* При этом необходимо стереоспецифичное образование RHg· из RI; очевидно, оно действительно имеет место.

как хорошо известно, что подобные реакции ртутьорганических соединений протекают с сохранением конфигурации [142, 143].

$$RHg\cdot \xrightarrow{+e} RHg^- \qquad (19.94)$$

$$RHg^- + H^+ \longrightarrow RH + Hg \qquad (19.95)$$

Исходя из этих соображений, нужно осторожно подходить к часто встречающемуся утверждению, что на второй волне образуется карбанион. Это применимо (см. [29]) также к восстановлению алкилгалогенидов на ртутных катодах. Источником протонов в реакции (19.95) часто служит растворитель (например, водный спирт), или катион четвертичного аммония [24].

Полярограммы ртутьорганических соединений, образованных присоединением нуклеофила и соли к олефину (уравнение 19.96, Y = OH, OR, NR, NHAc и т. д.) похожи на полярограммы простых галогенизов алкилртути; на них наблюдались две волны, которые были приписаны тем же процессам [144]. Однако результаты препаративного электролиза указывают на то, что ситуация не так проста. Хотя основным продуктом восстановления при потенциалах первой волны обычно является диалкилртуть (уравнения 19.97, 19.98) [145—147], образуются также соответствующий олефин и протонированный нуклеофил [145, 146]. Образование олефина — это двухэлектронный процесс; электрофильное взаимодействие с промежуточно образовавшимся радикалом (уравнение 19.99) с последующим восстановлением образовавшегося при этом иона Hg^{2+} (уравнение 19.100), по-видимому, объясняет его появление на первой волне. Эта реакция промежуточного радикала может быть главной (например, $HOCH_2CH_2HgOAc$ в кислой среде при потенциалах первой волны дает этилен с выходом ≈ 100 % [145]) или побочной (например, 2-ацетамидоциклогексилртутьхлорид дает *N*-циклогексилацетамид с выходом 71 % [147]).

$$YH + CH_2{=}CH_2 + HgX_2 \longrightarrow YCH_2CH_2HgX + HX \qquad (19.96)$$

$$YCH_2CH_2HgX \xrightarrow{+e} YCH_2CH_2Hg\cdot + X^- \qquad (19.97)$$

$$YCH_2CH_2Hg\cdot \longrightarrow {}^1/_2(YCH_2CH_2)_2Hg + {}^1/_2Hg \qquad (19.98)$$

$$YCH_2CH_2Hg\cdot + H^+ \longrightarrow YH + CH_2{=}CH_2 + {}^1/_2Hg_2^{2+} \qquad (19.99)$$

$${}^1/_2Hg_2^{2+} \xrightarrow{+e} Hg \qquad (19.100)$$

Простые соединения диалкилртути не восстанавливаются [148] в водно-спиртовых смесях, обычно используемых для восстановления соединений общей формулы RHgX [28, 30, 145, 146], однако их можно восстановить при очень высоких отрицательных потенциалах в ДМФА [149, 150]. Если группа R в R_2Hg образует более устойчивый анион (например, $R = CH_2{=}CH_3$, $R'C \equiv C$ или арил [141]), то восстановление идет при менее отрицательных потенциалах. Продуктами восстановления являются углеводород (RH) и ртуть. Потенциал восстановления R_2Hg обычно отрицательнее потенциала второй волны восстановления RHgX, следовательно, восстановление R_2Hg не может быть ответственным за эту волну. Возможным исключением является случай, когда R = Ph(EtOCO)CH; значения потенциалов допускают это [148]. Восстановление ди(нитроарил) ртути приводит к устойчивому анион-радикалу; механизм этой реакции, возможно, ближе к механизму восстановления нитроаренов, чем к механизму восстановления других ртутьорганических соединений [151].

Потенциалы полярографического восстановления ртутьорганических соединений рекомендовали использовать для измерения кислотности карбоновых кислот [141, 149, 150, 152]. Утверждали [141], что потенциал восстановления RHg· (т. е. потенциал второй волны восстановления RHgX) должен коррелировать с pK_a углеводорода RH; действительно было установлено, что линейная зависимость существует в интервале pK_a 35—40. Позднее она была подтверждена для более широкого интервала pK_a (15—42 в случаях RHgX), а также была найдена аналогичная зависимость для волны двухэлектронного восстановления R_2Hg в интервале pK_a 9,5—37 [152]. В работах [149, 150] не найдена явная зависимость потенциала восстановления R_2Hg от pK_a, но показано, что существует линейная зависимость между $\alpha E_{1/2}$ и pK_a [α — коэффициент переноса, измеренный из логарифмической зависимости в координатах $E - \lg I/(I_д - I)$]. По ряду причин можно думать [152в], что этот результат ошибочен, особенно учитывая, что волны R_2Hg расположены при потенциалах, близких к потенциалу разряда фона и вследствие этого искажены. Использование соединений общей формулы $C_5H_5Fe(CO)_2R$, которые восстанавливаются при менее отрицательных потенциалах, позволило получить линейную зависимость в координатах $E_{1/2} - pK_a$. Было предложено использовать эти измерения в качестве наиболее многообещающего метода измерения pK_a [152в].

Окисление ртутьорганических соединений приводит к типичным продуктам превращения иона карбения (например, $PhCH_2NHAc$ из $PhCH_2HgCl$), продуктам перегруппированного иона карбения (*изо*-C_3H_7NHAc из *н*-C_3H_7HgCl) [153] и иону Hg^{2+}. Этот ион представляет особый интерес в связи с окислением ртутьорганических соединений, полученных по реакции оксимеркурирования (см. уравнение 19.96; Y = OH). Образовавшийся ион Hg^{2+} может реагировать с добавленным олефином с регенерацией деполяризатора. Таким образом, ртуть может быть использована в каталитическом цикле. Подобным образом были проведены некоторые реакции, но при довольно высоких потенциалах $E_{1/2} = +2{,}4$ В (отн. $Ag/AgClO_4$ 10^{-2} моль/л) или +1,9 В (отн. нас. КЭ) [154б, 155], окисление шло неселективно: например, при добавлении бутена-1 образуются следующие продукты (в скобках приведены выходы по току): *н*-$PrCO_2H$ (18 %),

$EtCO_2H$ (4 %), $MeCO_2H$ (73 %), HCO_2H (8 %), *н*-PrCHO (1 %) и MeCOEt (7 %) [154].

Арильные соединения таллия*. Восстановление катионов Ph_2Tl^+ и $PhTl^{2+}$ на ртутном катоде, по-видимому, приводит к промежуточным радикалам, арилирующим электродный материал [156, 157]. При этом образуются дифенилртуть и амальгама таллия. На платиновом катоде восстановление Ph_2Tl^+ приводит к металлическому таллию и трифенилталлию (уравнения 19.101, 19.102) [158] и представляет собой удобный путь для синтеза трифенилталлия. При более отрицательных потенциалах восстанавливается трифенилталлий. Количество расходуемого электричества составляет 0,75 *F*/моль, что наводит на мысль об образовании Ph_4Tl^- (аналогично Ph_4B^-) (уравнение 19.103) [158].

$$Ph_2Tl^+ \xrightarrow{+e} Ph_2Tl\cdot \qquad (19.101)$$

$$3Ph_2Tl\cdot \longrightarrow Tl + 2Ph_3Tl \qquad (19.102)$$

$$4Ph_3Tl \xrightarrow{+3e} Tl + Ph_4Tl^- \qquad (19.103)$$

Циклопентадиенилталлий в ДМФА дает как анодные, так и катодные полярографические волны, связанные с образованием $Hg(C_5H_5)_2 + Tl^+$ и $C_5H_5^- + Tl/Hg$ соответственно [159]. Восстановление C_5H_5Tl (ячейка без диафрагмы, ДМФА + $KClO_4$, платиновый катод, железный или никелевый анод) приводит к соответствующим металлоценам [160]. Катодно осажденный таллий был регенерирован в TlC_5H_5 в отдельном процессе.

Алкильные и арильные соединения олова и свинца. Стабильные анион-радикалы, полученные из соединений $Me_3SnC_6H_4C_6H_5$ и $Me_3SnC_6H_4C_6H_4SnMe_3$ были, по-видимому, единственными идентифицированными продуктами электрохимического восстановления соединений типа R_4M (M = Sn, Pb) [161]. Значительно больше данных имеется для соединений типа R_3MX (X = галоген). В апротонных растворителях трифенилоловохлорид восстанавливается в две стадии, давая на первой стадии гексафенилдиолово (уравнения 19.104, 19.105), которое восстанавливается на второй стадии (уравнение 19.106) [162, 163]. Потенциал полуволны второй стадии совпадает с потенциалом восстановления гексафенилдиолова ($E_{1/2}$ = —2,6 В в MeCN [162], —2,4 В в $MeOCH_2CH_2OMe$ [163] **; в обоих случаях потенциалы измерены отн. нас. КЭ); он значительно отрицательнее, чем потенциал восстановления радикала $Ph_3Sn\cdot$, измеренный методом циклической вольтамперометрии при высоких скоростях развертки (100 В/с) ($E_п$ = 2,0 В, отн. нас. КЭ [163]). При добавлении

* Об электрохимии таллийалкилов см.: *T. Murayama and K. Kikuchi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 1357 (1975) и приведенные там ссылки.

** В работе [163] применяли электрод сравнения $Ag/AgClO_4$ (10^{-3} моль/л); в использовавшемся растворителе ($MeOCH_2CH_2OMe$) его потенциал равен +0,52 В (отн. нас. КЭ) [155].

фенола вторая полярографическая волна заменяется волной при —1,8 В (отн. нас. КЭ), соответствующей образованию трифенилоловогидрида (уравнение 19.107). Поведение трифенилоловохлорида в водном этаноле, в котором гексафенилдиолово не восстанавливается, представлено уравнениями (19.104), (19.105) и (19.107) [164, 165].

$$Ph_3SnCl \xrightarrow{+e} Ph_3Sn\cdot + Cl^- \qquad (19.104)$$

$$Ph_3Sn\cdot \longrightarrow {}^1/_2Ph_3SnSnPh_3 \qquad (19.105)$$

$${}^1/_2Ph_3SnSnPh_3 \xrightarrow{+e} Ph_3Sn^- \qquad (19.106)$$

$$Ph_3Sn\cdot + H^+ \xrightarrow{+e} Ph_3SnH \qquad (19.107)$$

Полярография трифенилсвинецхлорида невозможна, так как он реагирует со ртутью с образованием дифенилртути. Ацетат трифенилсвинца не реагирует со ртутью, его полярограммы имеют две волны [$E_{1/2}$ = —0,9 В и —1,7 В (отн. нас. КЭ)] [163]. Вторая волна не является волной восстановления гексафенилдисвинца [$E_{1/2}$ = —1,5 В (отн. нас. КЭ)] [166]. Очевидно, при потенциалах первой волны образуется $Ph_3Pb\cdot$, который реагирует со ртутью, снова образуя дифенилртуть. Однако этот процесс не протекает при потенциалах второй волны восстановления, когда образуется Ph_3Pb^- [163, 166].

Восстановление триэтилсвинецгидроксида на свинцовом катоде приводит к гексаэтилдисвинцу [167, 168]. В водном этаноле на полярограммах триалкилоловогалогенидов имеются две одноэлектронные волны, предположительно соответствующие образованию гексаалкилдиолова и триалкилоловогидрида, однако эти продукты не были выделены [169]. В случае бис(трибутилолово)оксида, который ведет себя аналогичным образом, эти продукты были выделены и идентифицированы [165].

Как упоминалось выше, гексафенилдиолово в апротонных растворителях восстанавливается до Ph_3Sn^-. С помощью циклической вольтамперометрии при высоких скоростях развертки потенциала (100 В/с) было обнаружено, что этот анион последовательно окисляется до радикала и катиона Ph_3Sn^+ [163]. Оба процесса обратимы. Другой путь образования этого катиона и подобных катионов триалкилолова заключается в окислении гексазамещенных дистаннанов на платинированном платиновом электроде. На этом электроде дистаннаны диссоциируют на радикалы триалкилолова, в результате чего их окисление облегчается [170, 171]. Это напоминает поведение водорода на таких поверхностях.

На полярограмме гидратированного дикатиона диэтилсвинца, образовавшегося при растворении диацетата в воде, имеется одна двухэлектронная волна восстановления. Образовавшийся свинцовый аналог карбена диспропорционирует с образованием свинца и тетраэтилсвинца [172]. Аналогичный катион олова также дает двухэлектронную волну, но продукт полимеризуется, а не диспропорционирует [172б].

Алкильные и арильные соединения. В восстановительном расщеплении связи в этих соединениях могут участвовать один или два электрона. В последнем случае (например, уравнение 19.108) образуется карбанион; соответствующий углеводород был выделен при восстановлении амальгамой натрия (псевдоэлектрохимическая реакция) [173]. Неясно, в какой степени протонирование и перенос электрона протекают согласованно. Поведение такого рода характерно для $C_5H_5Fe(CO)_2R$ (см. уравнение 19.108) [152в, 173], $C_5H_5Mo(CO)_3R$ [174] и $M(CO)_5R$ ($M = Mn$, Re) [175]. На полярограммах соединений, содержащих ацильную группу $RCORe(CO)_5$, также имеется одна двухэлектронная волна. Продуктами восстановления являются $[Re(CO)_5]^-$ и альдегид RCHO (как и в предыдущем случае, выделены после восстановления исходного вещества амальгамой натрия.) [175]. Напротив, соединения, содержащие арильную группу $C_5H_5Fe(CO)(PR_3)Ar$ [176], дают при восстановлении на ртути две одноэлектронные волны, причем потенциалы второй волны совпадают с потенциалами волны восстановления Ar_2Hg (уравнения 19.109—19.111).

$$C_5H_5Fe(CO)_2R \xrightarrow{+2e} [C_5H_5Fe(CO)_2]^- + R^- \qquad (19.108)$$

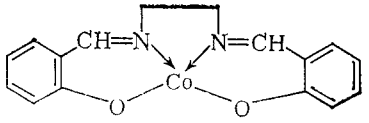
$$C_5H_5Fe(CO)(PR_3)Ar \xrightarrow{+e} [C_5H_5Fe(CO)(PR_3)]^- + Ar\cdot \qquad (19.109)$$

$$Ar\cdot + {}^1/_2Hg \longrightarrow {}^1/_2Ar_2Hg \qquad (19.110)$$

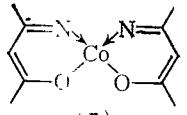
$${}^1/_2Ar_2Hg \xrightarrow{+e} Ar^- + {}^1/_2Hg \qquad (19.111)$$

Соединение $C_5H_5Mo(CO)_3R$ может вести себя аналогично, хотя наблюдали только одну одноэлектронную волну. Однако было установлено, что образуется металлорганический анион, который был идентифицирован окислением на ртути до $[C_5H_5Mo(Co)_3]_2Hg$ [177]. Если существует устойчивое окисленное состояние, карбанион может образоваться в результате одноэлектронного восстановления. Примером могут служить соединения $(C_5H_5)_2TiR_2$ ($R = Me$, Ph) (уравнение 19.112) [178].

$$C_5H_5TiR_2 \xrightarrow{+e} C_5H_5TiR + R^- \qquad (19.112)$$



(6)



(7)

Хелатные комплексы кобальта, например (**6**) («CoSalen») и (7) («CoBae») легко подвергаются восстановительному алкилированию с образованием алкильных производных типа RCoChel

(Chell = «Salen», «Bae» и т. д.). Электрохимия этих соединений хорошо изучена [179—182]. Особый интерес представляет наблюдение обратимого одноэлектронного восстановления соединений RCoChel (уравнение 19.113) [179а, в; 180, 181б, 183, 184]. Однако образующиеся продукты неустойчивы во время препаративного электролиза и расщепляются (уравнение 19.114). Образовавшийся анион может реагировать с соответствующими электрофилами, например с солями четвертичного аммония, регенерируя исходное вещество (уравнение 19.115). Это может быть использовано для каталитического восстановления солей тетраалкиламмония (см. уравнения 19.113—19.115) [179г, д]. Как и для алкилпроизводных других металлов, при таком восстановлении (см. уравнение 19.113) соблюдается линейная зависимость между $E_{1/2}$ и pK_a [179а, в, 181б]. Наблюдали вторую волну обратимого одноэлектронного восстановления [179в], которая мало изучена, а также волну обратимого одноэлектронного окисления (уравнение 19.116) [179в, д, 185]. Продукты окисления также расщепляются с образованием ионов карбения [185]; о подобном же поведении сообщалось для соединений $RCo(dmg)_2$ (dmg — сопряженное основание диметилглиоксима) [186]. Нуклеофилы, например пиридин, реагируют с продуктами окисления (уравнение 19.117). Расход электричества при окислении RCoChel при постоянном потенциале в присутствии пиридина составляет 2 F/моль, что соответствует механизму *ECE* (уравнения 19.116—19.118) [185б].

$$RCoChel \xrightarrow{+e} [RCoChel]^- \qquad (19.113)$$

$$[RCoChel]^- \longrightarrow R\cdot + [CoChel]^- \qquad (19.114)$$

$$[CoChel] + R_4N^+ \longrightarrow RCoChel + R_3N \qquad (19.115)$$

$$RCoChel \xrightarrow{-e} [RCoChel]^+ \qquad (19.116)$$

$$[RCoChel]^+ + py \longrightarrow [py{-}R]^+ + CoChel \qquad (19.117)$$

$$CoChel + 2py \xrightarrow{-e} [CoChel(py)_2]^+ \qquad (19.118)$$

Сообщалось, что некоторые фенильные соединения хрома восстанавливаются без разрыва связи хром—углерод. Так, восстановление $CrPh_4I$ [187] и $CrPh_3I$ [188] дает соответственно $CrPh_4$ и $CrPh_3$. Сообщали, что соединение $[Cr(bipy)_2Ph_2]I$ восстанавливается в две обратимые одноэлектронные стадии [189, 190].

Карбонилы металлов. Электрохимическое восстановление карбонилов металлов полностью аналогично их химическому восстановлению (например, амальгамой натрия). Вещества с четным числом электронов $M(CO)_n$ ($n = 6$, $M = Cr$, Mo, W; $n = 5$, $M = Fe$; $n = 4$, $M = Ni$) образуют **димерные** дианионы (уравнение 19.119) [191б], тогда как **парамагнитные**, например

$V(CO)_6$ [192], и двуядерные соединения, например $Mn_2(CO)_{10}$ [193], $Re_2(CO)_{10}$ [193], $MnRe(CO)_{10}$ [194] и $Co_2(CO)_8$ [195] образуют простые анионы (уравнения 19.120 и 19.121).

$$2M(CO)_n \xrightarrow{+2e} [M_2(CO)_{2n-2}]^{2-} + 2CO \qquad (19.119)$$

$$V(CO_6) \xrightarrow{+e} [V(CO)_6]^- \qquad (19.120)$$

$$M_2(CO)_{2n} \xrightarrow{+2e} 2[M(CO)_n]^- \qquad (19.121)$$

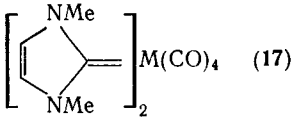
С помощью циклической вольтамперометрии показано, что при восстановлении $Cr(CO)_6$ и $Mo(CO)_6$ образуются анионы $[M(CO)_6]^-$ и $[M(CO)_5]^-$. В случае $Mo(CO)_6$ сообщалось о некоторых реакциях этих анионов с электрофилами [191в]. Как для $Cr(CO)_6$, так и для $Fe(CO)_5$ при электрохимическом восстановлении были выделены частично протонированные продукты (**8**) и (**9**) [196, 197]. Для $Fe_3(CO)_{12}$ наблюдали две одноэлектронные стадии восстановления, причем первая из них обратима [198, 199]. Вторую стадию связывают с образованием дианиона (**10**) [199].

$[HCr_2(CO)_{10}]$ (**8**) $\quad [HFe_2(CO)_8]^{2-}$ (**9**) $\quad [Fe_3(CO)_{12}]^{2-}$ (**10**)

Электрохимические методы сыграли большую роль при изучении окисления карбонилов металлов и замещенных карбонилов металлов. Окисление $Cr(CO)_6$ или $Fe(CO)_5$ в MeCN [91а], CF_3CO_2H [191г] или в смеси плавящейся при комнатной температуре соли аммония с бензолом [200] приводит к образованию ранее неизвестных 17- и электронных соединений (**11**) и (**12**). В ацетонитриле $Mn_2(CO)_{10}$ образует катион (**13**), а в CF_3COOH — нейтральное соединение (**14**) [191а, г]. У замещенных карбонилов металлов существуют изомеры, что сказывается на электрохимическом поведении соединений типа (**15**). Нейтральные *цис*-соединения (**15**; $y = 0$) окисляются до *транс*-катионов (**15**; $y = 1$) [201—203]. С помощью метода циклической вольтамперометрии можно наблюдать промежуточные *цис*-катионы [201, 202а]. *транс*-Катионы могут быть восстановлены до ранее неизвестных нейтральных *транс*-соединений. Катионы (**15**; $y = 1$) подвергаются дальнейшему окислению (обратимому при —75 °C) до дикатионов (**15**; $y = 2$). Для таких соединений наблюдается димеризация, подобная димеризации монокатионов, причем *цис*-дикатионы наиболее устойчивы [201, 202]. Хотя неустойчивость дикатионов при комнатной температуре помешала их выделить, однако электрохимические наблюдения помогли найти путь получения различных соединений с новыми степенями окисления (+II), например соединения (**16**) [202б]. Для дикарбензамещенных карбонильных соединений молибдена и вольфрама типа (**17**), подобно соединениям (**15**) наблюдаются явления, связанные с изомеризацией [204].

$[Cr(CO)_6]^+$ (**11**) $\quad [Fe(CO)_5]^+$ (**12**) $\quad [Mn(CO)_5(MeCN)]^+$ (**13**)

$Mn(CO)_5OCOCF_3$ (**14**) $\quad [M(CO)_2(P{-}P)_2]^{y+}$ (**15**) M = Cr, Mo, W; P—P = $CH_2(PPh_2)_2$, $(CH_2PPh_2)_2$ $\quad [MH(CO)_2(P{-}P)_2]ClO_4$ (**16**)



(**17**)

Обратимость электрохимического окисления замещенных карбонилов металлов указывает на то, что наблюдавшиеся значения потенциалов могут служить термодинамическими характеристиками; делались попытки найти их корреляции с электронными и стерическими эффектами заместителей, с их числом и геометрическим расположением. В работе [207] авторы на основе собственных данных и данных работ [205, 206] установили, что существует простая линейная зависимость формального электродного потенциала окисления соединений типа (**18**) от значений x и y и характеристического параметра лиганда L. Однако эта зависимость не соблюдается для изомерных соединений, например *фац*- и *мер*-изомеров соединения (**19**) [208]. В работе [209] обсуждено влияние π-акцепторной и σ-донорной силы заместителей и стерических эффектов на потенциалы окисления замещенных карбонилов хрома.

$[ML_x(CO)_{6-x}]^{y+}$ (**18**) M = Cr, $y = 0$; M = Mn, $y = 1$ $\quad [Mn(MeCN)(CO)_3]^+$ (**19**)

Соответствие электрохимических реакций одноэлектронного окисления замещенных карбонилов металлов и реакций их химического окисления обсуждалось в работе [210]. Было высказано предположение, что катион, образовавшийся при окислении соединения [(**20**); L = PPh_3, PPh_2Me, $P(OPH)_3$, $P(NMe_2)_3$], может быть интермедиатом при окислении этих соединений галогенами до $Fe(CO)_3(L)X_2$. Подтверждением, по-видимому, может служить наблюдение, что диспропорционирование катиона индуцируется ионами галогенида (уравнение 19.123).

$$Fe(CO)_3L_2 \xrightarrow{-e} [Fe(CO)_3L_2]^+ \qquad (19.122)$$

(**20**)

$$2[Fe(CO)_3L_2]^+ + 2X^- \longrightarrow Fe(CO)_3L_2 + Fe(CO)_3(L)X + L \qquad (19.123)$$

Изучены также галогензамещенные карбонилы металлов. Окисление анионов (**21**; M = Cr, Mo, W) приводит к $M(CO)_5X$,

устойчивому только при M = Cr [211, 212]. Анионы (**21**) получаются при восстановлении соединений (**22**; M = Mo, W; L = = PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$; X = Cl, Br, I) в атмосфере монооксида углерода, но с помощью циклической вольтамперометрии не удается обнаружить соединений в состоянии окисления +1 [223].

$[M(CO)_5X]^-$ (**21**) $M(CO)_3L_2X_2$ (**22**)

Из-за наличия дополнительного электрона электрохимическое поведение нитрозилзамещенных карбонилов металлов аналогично электрохимическому поведению карбонильных соединений металлов следующей группы периодической системы. Так, окисление аниона (**23**) на ртути приводит к соединению (**24**), аналогично ведет себя анион (**25**) [214]. Другие примеры сообщаются в работах [215—218].

$[Fe(CO)_3NO]^-$ (**23**) $Hg[Fe(CO)_3NO]$ (**24**) $[Co(CO)_4]^-$ (**25**)

Исследованию восстановления замещенных карбонилов металлов, по-видимому, уделялось меньше внимания. Восстановление соединения [**26**, L = R_3P или $(RO)_3P$] [219а], а возможно также соединения (**27**) [220] происходит аналогично восстановлению исходных карбонилов (см. уравнение (19.121). Восстановление катиона (**28**) на ртути дает соединение (**29**), а не (**30**), что наводит на мысль о том, что реакция протекает через промежуточное образование аниона, реагирующего с исходным веществом [219б]. Исследовано [221] восстановление ряда замещенных металкарбонилов для оценки π-акцепторной и σ-донорной силы заместителей с учетом силовых констант связей металл — углерод и углерод — кислород для нейтральных и анионных частиц. Был сделан вывод, что в этих соединениях основную роль играет σ-эффект.

$Co(CO)_3L$ (**26**) $[Mn(CO)_4PPh_3]_2$ (**27**) $[Co(CO)_2(PMe_3)_3]^+$ (**28**)

$[Co(CO)_2(PMe_3)_2]_2$ (**29**) $Hg[Co(CO)_2(PMe_3)_2]_2^+$ (**30**)

Изонитрильные комплексы. В то время как $Cr(CO)_6$ восстанавливается с потерей лиганда, аналогичные арильные изонитрильные комплексы $Cr(CNAr)_6$ подвергаются химически обратимому одноэлектронному восстановлению [222, 223]. Аналогичные реакции окисления наблюдаются для соединений (**31**) и (**32**) [223, 224]. При исследовании этих процессов с помощью циклической вольтамперометрии найдено, что разница потенциалов пиков превышает 59 мВ, что объясняли медленностью стадии переноса электрона. То же самое справедливо для химически обратимой реакции одноэлектронного восстановления ди-

катиона (**33**), хотя в этом случае окисленная (квадратно-пирамидальная) и восстановленная (тригонально-бипирамидальная) формы имеют различные структуры и нельзя ожидать, что разница потенциалов пиков составит 59 мВ [225]. Электрохимическое поведение комплексов со смешанными лигандами (**34**) [206], (**35**) [205], (**36**) [226] и (**37**) [227] аналогично поведению исходных соединений.

$Cr(CNAr)_6$ (**31**) $[Mn(CNF)_6]^+$ (**32**) $[Co(CNMe)_5]^{2+}$ (**33**) $Cr(CNR)_x(CO)_{6-x}$ (**34**)

$[Mn(CNR)_x(CO)_{6-x}]^+$ (**35**) $Mn(CNPh)_x(CO)_{5-x}I$ (**36**) $[Co(CNF)_3(PR_3)_2]^+$ (**37**)

Анион (**38**) может быть использован во многих интересных химических и электрохимических реакциях. В воде при pH > 14 он подвергается обратимому восстановлению (уравнение 19.124), но при pH < 14 образуется гидрид (уравнение 19.125) [228]. Гидриды образуются также при восстановлении иона (**40**; X = = Cl, Br, I, SCN) через интермедиат (**38**) [229, 230]. Обычно реагирует ион (**38**), однако были обнаружены необычные и интересные адсорбционные явления, которые можно объяснить только исходя из его диссоциации, возможно с образованием тетрацианосоединения [230]. Диссоциация с появлением ионов цианида происходит также при восстановлении соединения (**41**) в апротонных органических растворителях [231]. Восстановление иона (**42**) в водном растворе приводит к образованию иона (**43**), который как и ион (**39**) реагирует с водой, давая в данном случае димер (**44**) и водород [232].

$$[Co(CN)_5]^{3-} \xrightarrow{+e} [Co(CN)_5]^{4-} \qquad (19.124)$$

(**38**) (**39**)

$$[Co(CN)_5]^{4-} + H_2O \longrightarrow [Co(CN)_5H]^{3-} + HO^- \qquad (19.125)$$

$[Co(CN)_5X]^{3-}$ (**40**) $[R_4N]_3[Co(CN)]_5$ (**41**) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (**42**)

$[Ni(CN)_4]^{4-}$ (**43**) $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ (**44**)

Комплексы с олефинами, π-аллильными соединениями и диенами. Электрохимия этих соединений изучена очень плохо. Сообщалось, что некоторые комплексы, например (**45**) [233], (**46**) [234] и (**47**) [235], с активированными олефинами, например (**48**), (**49**) обратимо восстанавливаются в одну или несколько стадий, а в случае комплексов родия наблюдается обратимое окисление. Полярографические волны комплекса (**50**; X = Cl, Br, I), о которых сообщалось в работе [236], в действительности обусловлены соединениями типа C_3H_5HgX, образовавшимися при контакте соединений палладия с металлической ртутью

[237]. В случае соединений (**51**) [238] и (**52**) [239] наблюдалось восстановление π-аллильных лигандов до пропена. Соединения (**53**; диамин = bipy, 1,10-фенантролин; диен = циклооктадиен-1,5, норборнадиен) ведут себя как упомянутые выше соответствующие активированные моноолефины [234].

$Fe(CO)_4$ (олефин)	[Rh(диамин) (олефин)]$^+$	Ni(диамин) (олефин)
(**45**)	(**46**)	(**47**)
XCH=CHX	CH_2=CHCN	$[Pd(C_3H_5)X]_2$
(**48**) X = CO_2R, CN	(**49**)	(**50**)
$Fe(C_3H_5)(CO)NO$	$Co(C_3H_5)(CO)_3$	[Rh(диамин) (диен)]$^+$
(**51**)	(**52**)	(**53**)

π-Циклопентадиенильные комплексы. В начале этого раздела будет обсуждаться электрохимия соединений, содержащих один циклопентадиенильный лиганд. Для димеров (**54**; $n = 3$, M = Cr, Mo, W; $n = 2$, M = Fe, Ru; $n = 1$; M = Ni) восстановление приводит к обычным анионам (**55**) [117, 197, 220, 240], в то время как окисление соединения железа в ацетоне или MeCN дает катион (**56**) [241а]. Однако при восстановлении (или окислении) таких мономеров, как (**57**) [220], (**58**; M = Mn, Re; L = CO, R_3P) [242], (59) [220] и (**60**) [218]) образуются только неустойчивые анион-радикалы (или катион-радикалы). Окисление соединения (**61**), имеющего связь металл — металл и мостиковый фосфиновый лиганд, дает соединения, подобные соединениям, образующимся из соединения (**62**). При этом возникает относительно стабильный ($t_{1/2} = 30$ мин при 22 °C) промежуточный димерный катион. Его структура, по-видимому, подобна структуре исходного вещества, и таким образом в нем имеется одноэлектронная связь металл — металл [241б, в].

$M(C_5H_5)(CO)_n]_2$	$[M(C_5H_5)(CO)_n]^-$	$[Fe(C_5H_5)(CO_2)$ (растворитель)]$^+$	
(**54**)	(**55**)	(**56**)	
$V(C_5H_5)(CO)_4$	$M(C_5H_5)(CO)L_2$	$W(C_5H_5)(CO)_2NO$	$Ni(C_5H_5)NO$
(**57**)	(**58**)	(**59**)	(**60**)

$[Fe(C_5H_5)(CO)_2]_2[Ph_2P(CH_2)_2PPh_2]$ (**61**)

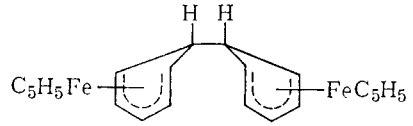
$[Fe(C_5H_5)(CO)_2]_2$ (**62**)

При восстановлении комплекса (**63**) в ацетонитриле наблюдаются две одноэлектронные стадии [243], приводящие, по-видимому, соответственно к комплексу (**64**) и циклодиенильному комплексу (**65**) (по аналогии с продуктами химического восстановления). В водном этаноле наблюдается одна двухэлектронная волна [244, 245], но при восстановлении найдены только продукты разложения [245]. Однако замещенные катионы (**66**; $x = 1$—5) дают замещенные *экзо,экзо*-6,6′-бициклогексадиенильные комплексы (**67**). Так как наблюдавшаяся волна соответствует переносу двух электронов, то механизм может включать

в себя реакцию продукта (в виде аниона) с исходным веществом, хотя можно предположить и димеризацию продукта одноэлектронного восстановления [246].

$[Fe(C_5H_5)(C_6H_6)]^+$	$Fe(C_5H_5)(C_6H_6)$	$Fe(C_5H_5)(C_6H_7)$
(**63**)	(**64**)	(**65**)

$[Fe(C_5H_5)C_6H_xMo_{6-x}]^+$ (**66**)



(**67**)

Комплекс тропилия $C_5H_5VC_7H_7$ подвергается обратимому одноэлектронному окислению [247], причем продукт неустойчив в растворе, но устойчив в твердом состоянии [248]. Подобное окисление наблюдается также для комплекса $C_5H_5CrC_7H_7$ [249]. Ряд циклопентадиенильных комплексов с серосодержащими лигандами дают одну или две обратимые редокс-системы [250].

Электрохимическое поведение металлоценов хорошо изучено; в ряде случаев первые данные по электрохимии этих соединений приводились одновременно с описанием их синтеза [251, 252]. Обратимое окисление ферроцена очень подробно изучено в работе [5]. Опубликованные ранее наблюдения [155], что рутеноцен ведет себя аналогичным образом на ртутных электродах, оказались ошибочными. Действительно, он подвергается одноэлектронному окислению на ртути [253—255], но продуктом является дикатион (**68**) [254, 255]. Аналогичное соединение осмия получено из осмоцена [255]. На платине в ацетонитриле рутеноцен окисляется с отдачей двух электронов [253, 255, 256], что соответствует образованию неустойчивого дикатиона (**69**) [255]. В тех же условиях осмоцен окисляется в две одноэлектронные стадии [253, 255, 256]; при этом была выделена соль (**70**) [255]. Никелоцен на платине в ацетонитриле подвергается двухстадийному обратимому окислению [257—259]. Дикатион исключительно чувствителен к следам нуклеофилов в растворе, и для получения обратимых циклических вольтамперограмм необходимо работать при низких температурах [257]. Для никелоцена также наблюдали процесс восстановления, приводящий к неустойчивому аниону (**71**) [260]. Описан также процесс двухэлектронного восстановления никелоцена; было высказано предположение об образовании циклопентенильного комплекса (**72**) [258].

$[(C_5H_5)_2RuHgRu(C_5H_5)_2]^{2+}$	$[Ru(C_5H_5)_2]^{2+}$	
(**68**)	(**69**)	
$[(C_5H_5)_2Os]BF_4$	$[Ni(C_5H_5)_2]^-$	$Ni(C_5H_5)(C_5H_7)$
(**70**)	(**71**)	(**72**)

Кобальтоцен настолько легко окисляется, что наиболее доступной формой является катион (**73**). Катион подвергается восстановлению, проходящему в две обратимые одноэлектронные стадии [258, 261—263], соответствующие образованию кобальтоцена и аниона (**74**). Анион легко реагирует с электрофилами (например, H^+, RX, $CO_2 + RX$), образуя комплексы; (**75**; E = H, R, CO_2R). Комплексы циклопентадиена можно легко окислить как химически, так и электрохимически до замещенных катионов (**76**) [264]. Этот электрохимический цикл представляет собой полезный метод синтеза замещенных кобальтициниевых солей [265, 266], которые нельзя, в отличие от ферроценовых соединений, получить с помощью электрофильного замещения.

$[Co(C_5H_5)_2]^+$ (**73**) $[Co(C_5H_5)_2]^-$ (**74**) $(C_5H_5)_2CoE$ (**75**) $[(C_5H_5)_2CoE]^+$ (**76**)

Неустойчивые в присутствии кислорода воздуха металлоцены не привлекли к себе такого внимания, как обсуждавшиеся выше, однако сообщалось [260]: комплексы (**77**; M = Cr, V) в ТГФ способны подвергаться обратимому одноэлектронному окислению и восстановлению. В обоих случаях на основе циклической вольтамперометрии с медленной разверткой потенциала сделан вывод, что соответствующие анионы, как и все другие анионы металлоценов, подвергаются последующим химическим реакциям. Обратимость окислительного процесса означает, что в катионе (**78**) кольца остаются параллельными друг другу. Вторая стадия необратимого окисления ванадоцена приписана образованию дикатиона (**79**; M = V). Сообщалось [251в, е] об обратимых процессах одноэлектронного восстановления дикатионов (**79**; M = Ti, V) в водных растворах. В ДМФА дигалогениды (**80**; M = Ti, V) восстанавливаются в две одноэлектронные стадии. На каждой стадии отрывается галогенид-ион [267, 268б]. Молекула простого титаноцена неизвестна. До сих пор неясно, какие из наиболее сложных по стехиометрии [269] молекул образуются при электрохимическом восстановлении [267].

$M(C_5H_5)_2$ (**77**) $[V(C_5H_5)_2]^+$ (**78**) $[M(C_5H_5)_2]^{2+}$ (**79**) $M(C_5H_5)_2X_2$ (**80**)

Легкость, с которой может быть получено ядро ферроцена, позволила провести ряд электрохимических исследований замещенных и многоядерных ферроценов. Эти исследования включали изучение зависимости потенциалов окисления от природы заместителей [270, 271], изучение переноса электрона между атомами железа(II) и железа(III) в молекулах монокисленных биферроценильных соединений [272, 273], изучение смешанных (Fe/Ru, Fe/Os) биметаллоценильных соединений [274, 275], восстановительную димеризацию ионов ферроценилкарбения [276] и изучение ферроценилфосфинов, координационно связанных с другими металлами [277]. Число методов, пригодных для синтеза ферроценов, недавно увеличилось благодаря наблюдению, что при анодном окислении карбоксилат-ионов в присутствии ферроцена образуются замещенные ферроцены (уравнение 19.126) [278].

$$(C_5H_5)_2Fe + RCO_2H \xrightarrow[-2H^+]{-2e} C_5H_5FeC_5H_4R + CO_2 \qquad (19.126)$$

Ион $[B_9C_{12}H_{11}]^{2-}$ и подобные лиганды образуют серию комплексов, аналогичных ряду металлоценов, но более обширную. Эти соединения обладают очень интересными свойствами; их электрохимическому поведению, особенно в анодной области, посвящено много исследований. Показано существование большого числа устойчивых соединений с такими лигандами и металлами в необычных состояниях окисления, например Pd^{III}, Cu^{III}, Au^{II} [279].

Описан обратимый одноэлектронный процесс восстановления на ртути, характерный для большого числа катионов типа (**81**; S—S — моноанионный хелатный лиганд с двумя атомами серы, например R_2NSS^-, уравнение 19.127) [268]. Восстановленные вещества диссоциируют (уравнение 19.128), в особенности в присутствии кислорода. При наложении потенциала свободные содержащие серу лиганды окисляются на ртути до ртутных хелатных комплексов (уравнение 19.129). В итоге их поведение соответствует механизму *ECE*.

$$[(C_5H_5)_2V(S{-}S)]^+ \xrightarrow{+e} (C_5H_5)_2V(S{-}S) \qquad (19.127)$$

$$(C_5H_5)_2V(S{-}S) \longrightarrow [(C_5H_5)_2V]^+ + (S{-}S)^- \qquad (19.128)$$

$$(S{-}S)^- + Hg \xrightarrow{-e} (S\ \ S)Hg \qquad (19.129)$$

Комплексы с шестичленными циклическими лигандами. Электрохимическое поведение (бензол)хрома аналогично электрохимическому поведению ферроцена, с которым он изоэлектронен. Как на ртути [280, 281], так и на платине протекает обратимое одноэлектронное окисление [282, 283]. Замещенные соединения бензола ведут себя подобным же образом [281, 283]. Наблюдали также второй процесс необратимого двухэлектронного окисления, соответствующий образованию бензола и Cr^{3+} [282, 283]. Соединения арентрикарбонилхлора [284, 285] и арен(ацетилен)дикарбонилхрома [286], по-видимому, ведут себя при окислении подобным же образом, но подвергаются также и двухэлектронному восстановлению с образованием устойчивого дианиона [287—289]. В случаях бензофенонтрикарбонилхрома [287, 290] и бензофенонбензолхрома [291] происходит восстановление бензофенонового лиганда. Борабензольные комплексы (**82**; R = Me, Ph) и (**83**; R = Me, Ph) ведут себя так же, как кобальтоцен, для которого характерна обратимая одноэлектронная стадия окисления и восстановления [292]. Восстановление

циклогексадиенильного комплекса (**84**) частично обратимо в условиях вольтамперометрии с высокой скоростью развертки потенциала, но первоначально образовавшаяся частица димеризуется, предположительно образуя 5,5′-бициклогексадиенильный комплекс (**85**) [292]. Восстановление комплекса (**86**) в ячейке с диафрагмой на ртутном катоде в водном растворе $LiClO_4$ приводит к образованию комплекса (**87**) [120].

$Co(C_5H_5)(C_5H_5BR)$ (**82**) $\quad Co(C_5H_5BR)_2$ (**83**) $\quad [Co(C_5H_5)(C_6H_7)]^+$ (**84**)

$C_5H_5CoC_6H_7—C_6H_7CoC_5H_5$ (**85**) $\quad [Fe(C_6H_7)(CO)_3]^+$ (**86**)

$(CO)_3FeC_6H_7—C_6H_7Fe(CO)_3$ (**87**)

Такие комплексы, как C_5H_5M(тетраметилбензохинон) (M = = Rh, Ir) подвергаются восстановлению в две одноэлектронные обратимые стадии. По-видимому, электроны переходят на орбитали, в значительной мере связанные с хиноновыми лигандами [293].

Комплексы с семи- и восьмичленными циклическими лигандами. Описано [294, 295] восстановление двойной связи в координационно связанных циклогептатриене (**88**) и циклооктатетраене (**89**). Восстановление протекает в две одноэлектронные стадии. После их восстановления в присутствии доноров протонов были получены комплексы циклогептадиенила (**90**) и циклооктатриена (**91**) соответственно. Выше уже упоминалось окисление комплексов тропилия (**92**; M = V, Cr). Сообщалось о восстановлении комплекса (**93**) и об окислении комплекса (**94**; R = H, Ph, CN), но продукты не были идентифицированы [284].

$C_7H_8W(CO)_3$ (**88**) $\quad C_8H_8Fe(CO)_3$ (**89**) $\quad [C_7H_9W(CO)_3]^-$ (**90**) $\quad C_8H_{10}Fe(CO)_3$ (**91**)

$C_5H_5MC_7H_7$ (**92**) $\quad [C_7H_7Cr(CO)_3]^+$ (**93**) $\quad (C_7H_7R)Cr(CO)_3$ (**94**)

19.2.3. Координационные соединения

Электрохимическому поведению координационных соединений посвящено большое число работ. Ниже приведены главным образом примеры электрохимических реакций, протекающих одновременно с химическими реакциями сочетания.

Комплексы аминов. При восстановлении соединения (**95**) до соединения (**97**) (en — этилендиамин) при пропускании количества электричества, равного $\approx 1F$/моль, было выделено промежуточное соединение красного цвета. Предполагали [296], что это вещество является димерным соединением родия(II), но позднее было показано, что оно имеет формулу (**96**) [297, 298].

Первичный продукт восстановления представляет собой соединение родия(I) (уравнение 19.130). Он может реагировать со ртутью (уравнение 19.131), образуя интермедиат (**96**), или же с водой, в результате чего образуется конечный продукт (уравнение 19.132). Сам интермедиат восстанавливается до конечного продукта при потенциалах, близких к потенциалу его образования.

$$\underset{(95)}{[Rh(en)_2Cl_2]^+} \xrightarrow{+2e} [Rh(en)_2]^+ + 2Cl^- \qquad (19.130)$$

$$[Rh(en)_2]^+ + {}^1/_2Hg \xrightarrow{-e} {}^1/_2\underset{(96)}{[(en)_2RhHgRh(en)_2]^{4+}} \qquad (19.131)$$

$$[Rh(en)_2]^+ + 2H_2O \longrightarrow \underset{(97)}{[Rh(en)_2H(H_2O)]^{2+}} + HO^- \qquad (19.132)$$

Значительный интерес представляют трис(бипиридил)металлы и аналогичные комплексы [299—304]. В таких растворителях, как ДМФА или MeCN, они дают многочисленные обратимые редокс-системы. Сообщалось о комплексах, дающих пять [303б] и шесть [300а] таких систем. Для некоторых комплексов хрома(III) в водных растворах наблюдали интересный ряд последующих химических реакций [304]. Типичным примером может служить поведение трикатиона трис(бипиридил)хрома. При его восстановлении на ртути при контролируемом потенциале после пропускания электричества в количестве 0,06 F/моль через электролизер перестает протекать ток, что связано с образованием диаквабис(бипиридил)-катиона (уравнение 19.133), который восстанавливается при более отрицательных потенциалах. Реакция, очевидно, катализируется продуктом восстановления. Однако если новый катион восстанавливается в присутствии бипиридила, то в результате реакции образуется катион $(Cr(bipy)_3]^{2+}$. В отсутствие бипиридила наблюдается реакция диспропорционирования (уравнение 19.134). Аналогичные последующие реакции наблюдались в ацетонитриле в присутствии соответствующих лигандов. Примером может служить образование катиона (**98**) при восстановлении дикатиона (**99**) в присутствии акрилонитрила [305] или аллилхлорида [306].

$$[Cr(bipy)_3]^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{Cr^{II}} [Cr(bipy)_2(H_2O)_2]^{3+} + bipy \qquad (19.133)$$

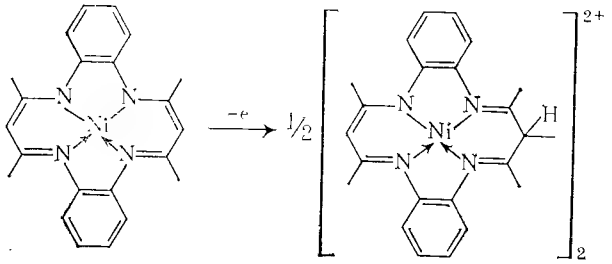
$$[Cr(bipy)_2(H_2O)_2]^{3+} \xrightarrow{+e} {}^1/_2[Cr(bipy)_3]^{2+} + {}^1/_2[Cr(bipy)(H_2O)_4]^{2+} \qquad (19.134)$$

$\underset{(98)\ L = CH_2=CHCN,\ CH_2=CHCH_2Cl}{[Co(bipy)_2L]^+}$ $\qquad$ $\underset{(99)}{[Co(bipy)_3]^{2+}}$

Окисление координационно связанных аминов может приводить к координационно связанным иминам (например, уравнение 19.135) [307—308] или нитрилам [309]. Наблюдали также

восстановление иминов до аминов, например, в случае комплексов содержащих тетраазааннулены и родственные макроциклические лиганды [310]. Описана интересная реакция окисления комплексов макроциклических лигандов, в результате которой образуется димер (**100**) [311].

$$[Ru(bipy)_2(H_2NCH_2CH_2NH_2)]^{2+} \xrightarrow[-4H^+]{-4e} [Ru(bipy)_2(HN{=}CC{=}NH)]^{2+} \quad (19.135)$$



(**100**)

Комплексы третичных фосфинов и родственных соединений. Большой вклад в изучение этих соединений был сделан группой ученых [312—327], которые сообщили, что ряд комплексов родия(I) и иридия(I) подвергается первоначальному двухэлектронному восстановлению, приводящему к образованию веществ анионного характера. Они могут быть стабильными (например, уравнение 19.136; M = Rh, Ir, L = CO, PPh_3) их можно использовать для синтеза алкильных комплексов (уравнение 19.137) [312, 313, 320]. Они могут реагировать с донорами протонов (например, со следами воды) с образованием гидридов (уравнение 19.138) [313, 314], а также с исходным веществом, образуя димерные нульвалентные соединения (например, уравнения 19.139 и 19.140) [312, 328] или же могут давать *O*-связанные комплексы (уравнения 19.141 и 19.142) [317в]. Направление реакции зависит от присутствующих лигандов, определяющих нуклеофильность и основность анионных веществ, а также от температуры, при которой проводят реакцию. Так, соединение (**101**) при —30 °C восстанавливается непосредственно до аниона (**102**), однако при комнатной температуре при реакции с исходным соединением образуется димер (**103**), который затем восстанавливается до анионных частиц [312].

$$MCl(CO)(PPh_3)_2 + L \xrightarrow{+2e} [ML(CO)(PPh_3)_2]^- + Cl \quad (19.136)$$

$$[M(CO)(PPh_3)_3]^- + RX \longrightarrow MR(CO)(PPh_3)_2 + PPh_3 + X^- \quad (19.137)$$

$$[M(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2]^+ + H^+ \xrightarrow{+2e} MH(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2 \quad (19.138)$$

$$RhCl(PPh_3)_3 + PPh_3 \xrightarrow{+2e} [Ph(PPh_3)_4]^- + Cl^- \quad (19.139)$$

$$[Rh(PPh_3)_4]^- + PPh_3 + RhCl(PPh_3)_2 \longrightarrow [(Ph_3P)_4Rh]_2 + Cl^- \quad (19.140)$$

$$[(PhO)_3P]_4Rh^+ \xrightarrow{+H^+ +2e} PhH[(PhO)_3P]_4 \quad (19.141)$$

$$RhH[(PhO)_3P]_4 \longrightarrow (PhO)_2\overline{POC_6H_4Rh[P(OPh)_3]_2} \quad (19.142)$$

$RhCl(CO)(PPh_3)_2$ (**101**) $\quad [Rh(CO)(PPh_3)_3]^-$ (**102**) $\quad [(Ph_3P)_3(CO)Rh]_2$ (**103**)

Для аналогичных комплексов кобальта нульвалентное состояние является более устойчивым и образуется парамагнитный мономер. Так, восстановление комплекса (**104**) происходит в две обратимые одноэлектронные стадии [317а]. Так же ведут себя комплексы Ni, Pd, Pt, причем комплексы (**105**) и (**106**) восстанавливаются в две одноэлектронные стадии, а их более тяжелые аналоги — в одну двухэлектронную стадию [316, 322, 329]. Как из комплексов никеля, так и из комплексов кобальта можно получить продукт одноэлектронного восстановления, смешав исходное вещество с продуктом двухэлектронного восстановления (например, уравнение 19.143), однако добавление оксида углерода к соединению Co^0 вызывает его диспропорционирование на соединения кобальта(I) и (—I) (уравнение 19.144) [317г].

$[Co(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]^+$ (**104**) $\quad [Ni(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]^{2+}$ (**105**) $\quad NiCl_2(PPh_3)_2$ (**106**)

$$[Co(P{-}P)_2]^+ + [Co(P{-}P)_2]^- \longrightarrow 2Co(P{-}P)_2 \quad (19.143)$$

$P{-}P{=}Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$

$$2Co(P{-}P)_2 + 4CO \longrightarrow [Co(P{-}P)_2(CO)_3]^- + [Co(CO)(P{-}P)_2]^+ \quad (19.144)$$

Это позволяет объяснить образование соединения (**107**; M = = Co, Rh, Ir) при восстановлении пятикоординированных соединений (**108**) в атмосфере монооксида углерода, а также существование одного двухэлектронного процесса восстановления для соединений всех трех металлов [331]. Подобным же образом для комплексов (**109**; M = Co, $n = 1$; M = Ni, $n = 2$) характерны одна двухэлектронная стадия восстановления, приводящая к образованию соединений (**110**). Однако окисление этих продуктов протекает через две одноэлектронные стадии, и это дает возможность получения парамагнитных соединений (**111**) [321] и (**112**) [329].

$[M(P{-}P)(CO)_3]^-$ (**107**) $\quad [M(P{-}P)_2CO]^+$ (**108**) $\quad M[(RO)_3P]_5^{n+}$ (**109**)

$M[(RO)_3P]_4^{(n-2)+}$ (**110**) $\quad Co[(EtO)_3P]_4$ (**111**) $\quad Ni[(PhO)_3P]_4^+$ (**112**)

Окислительное присоединение RCl (R = H, Alk, Ar) к комплексу (**113**; M = Rh, Ir) дает соединение (**114**); при электрохимическом восстановлении комплексов (**113**) отщепляется хлор, что приводит к образованию комплекса (**115**) [319, 320] (ср. уравнения 19.140 и 19.141). Аналогичным образом комплекс (**116**;

M = Rh, Ir; L = Ph_3P, Ph_3As) может быть превращен в комплексе (**117**) [323а]. Окисление комплекса (**118**; M = Co, Rh, Ir; P — P = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) обычно приводит к парамагнитным гидридам (**119**). Однако если M = Rh, Ir, эти гидриды неустойчивы и в результате образуются продукты диспропорционирования (**120**) и (**121**) [313]. Окисление комплекса (**122**) на ртутном аноде приводит к соединениям со связью Ir—Hg [330].

$MCl(CO)(PPh_3)_2$ (**113**) $MRCl_2(CO)(PPh_3)_2$ (**114**) $MR(CO)(PPh_3)_2$ (**115**)

$$MCl_3 \longrightarrow MHCl_2L_3 \longrightarrow MHL_4 \qquad (19.145)$$

(**116**) (**117**)

$MH(P—P)_2$ (**118**) $[MH(P—P)_2]^+$ (**119**) $[M(P—P)_2]^+$ (**120**) $[MH_2(P—P)_2]^+$ (**121**)

$IrCl(CO)(PPh_3)_2$ (**122**)

В диметоксиэтане катион (**123**) восстанавливается в две обратимые одноэлектронные стадии; образующиеся при этом нейтральные и анионные продукты (уравнения 19.146, 19.147) неустойчивы и превращаются в *O*-связанные соединения [324].

$[RuCl(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]^+$ (**123**)

$$2RuCl(P—P)_2 \longrightarrow [RuCl(P—P)_2]^+ + [RuCl(P—P)_2]^- \qquad (19.146)$$

$$[RuCl(P—P)_2]^- \longrightarrow H\overline{Ru[C_6H_4P(Ph)(CH_2)_3PPh_2](P—P)} \qquad (19.147)$$

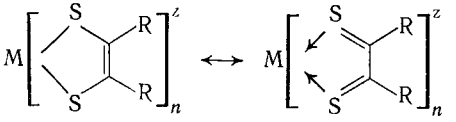
Восстановление комплекса (**124**) в MeCN приводит к образованию соединения (**125**), в котором одна молекула растворителя является сольватной, а вторая, как считают, связана с атомом металла π-связью [331]. Электрохимическое восстановление использовали для получения каталитически активных веществ, например соединения (**126**) [326] и соединения трихлорвинилникеля (уравнение 19.148) [332].

$RuCl_2(PPh_3)_4$ (**124**) $Ru(PPh_3)_4(MeCN)_2$ (**125**) $[(2\text{-}MeC_6H_4O)_3P]_3Ni$ (**126**)

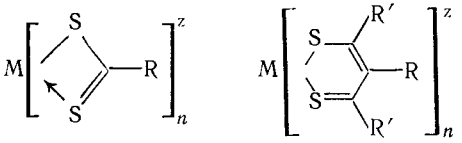
$$NiCl_2(PEt_3)_2 + C_2Cl_4 \xrightarrow{+2e} NiCl(CCl{=}CCl_2)(PEt_3)_2 + 2Cl^- \qquad (19.148)$$

Комплексы с анионными хелатными лигандами. Значительное внимание уделялось электрохимии хелатных серосодержащих комплексов (**127**)—(**129**). Для комплексов типа (**127**) и других «четных» комплексов могут быть изображены канонические структуры (**127а**) и (**127б**), что невозможно для «нечетных комплексов, таких, как (**128**) и (**129**). Вследствие этого дитиоленовые комплексы (**127**) могут участвовать в многоэлектронном ($2n$) переносе, который в основном приводит к окислению или восстановлению лигандов. Например, для триады никеля

возможна последовательность реакций переноса электрона, включающая дианион (**127а**; $n = 2$; z = 2—; M = Ni, Pd, Pt) и дикатион (**127б**; $n = 2$; z = 2+; M = Ni, Pd, Pt).



(**127а**) (**127б**)



(**128**) (**129**)

В работе [333] различие между «нечетными» и «четными» комплексами формулируется более строго. Полагают [334], что все известные реакции переноса электрона для дитиоленовых и других «четных» комплексов не исчерпывают всю последовательность реакций переноса электронов. Кроме того, возможен перенос электрона к атому металла; в настоящее время осуществлен синтез трианионов в триаде никеля (**127**; $n = 2$, z = 3—; M = = Ni, Pd, Pt; R = CN) [335—337]. Ион металла в этих комплексах имеет степень окисления, равную +1.

У комплексов типа (**128**), например дитиокарбаматных комплексов (**128**; $R = NR_2'$), по-видимому, происходит окисление и восстановление атома металла [338а]. Это же справедливо для соединений типа (**129**) [339, 340]; предполагают [341], что при восстановлении комплексов (**129**; $n = 2$; z = 0; M = Ni, Pd, Pt) электроны могут поступать преимущественно на орбитали лигандов. Дитиокарбаматный лиганд стабилизирует комплексы **128**; ($R = NR_2'$), в которых металл находится в высоких степенях окисления (например, $M = Fe^{IV}$ [338, 342], Mn^{IV} [343а], Ni^{IV} [343б] и Cu^{III} [343в]).

Кислородные и имидные аналоги комплекса (**127**) вступают в подобные же реакции электронного переноса [334]. Карбаматные комплексы мало доступны [344], и об их электрохимическом поведении ничего не известно. Кислородные аналоги соединения (**129**) хорошо известны, и их электрохимическое поведение идентично поведению соединения (**129**), хотя имеются заметные различия в потенциалах и константах скорости переноса заряда [345].

Нитрозильные комплексы. Ранее уже обсуждалось электрохимическое поведение соединений, содержащих нитрозильную группу, однако эта группа не играла активной роли в электрохимических реакциях. Ниже приведены примеры, иллюстрирующие электрохимическую активность координационно связанной

нитрозильной группы. Полярограммы иона пентацианонитрозилферрата в водных растворах имеют две одноэлектронные и одну двухэлектронную волны, которым при низких pH соответствуют реакции, показанные в уравнении (19.149) [346].

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} \xrightarrow{+e} [Fe(CN)_5NO]^{3-} \xrightarrow{+H^+}$$
$$[Fe(CN)_5NOH]^{2-} \xrightarrow{+e} [Fe(CN)_5NOH]^{3-} \qquad (19.149)$$
$$\downarrow +2H^+ + 2e$$
$$[Fe(CN)_5NH_2OH]$$

Спектры ЭПР как $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$, так и $[Ru(bipy)_2(NO)Cl]^+$, полученного электрохимическим восстановлением дикатиона, обнаруживают взаимодействие магнитного поля с атомом ^{14}N нитрозильной группы, а не с металлом [347], что указывает на восстановление нитрозильной группы.

19.2.4. Органические соединения неметаллов

Соединения бора. Окисление борных аналогов карбоновых кислот протекает аналогично реакции Кольбе; например, в случае кислот $C_4H_9B(OH)_2$ образуется смесь октана и изомерных бутенов [348]. При окислении анионов боранов в соответствующих растворителях были получены комплексы борана. Так, электролиз $NaBH_4$ в этиламине (ячейка без диафрагмы, ртутный катод, платиновый анод) приводит к $EtNH_2 \cdot BH_3$ [349]. При окислении $R_4N[B_3H_8]$ в MeCN или ДМФА на платиновом или золотом аноде в ячейке с диафрагмой образуются соответственно $MeCN \cdot B_3H_7$ и $ДМФА \cdot B_3H_7$ [350]. Окисление $[Ph_4B]^-$ дает Ph_2BOH и бифенил [351]. Эксперименты с меченым $[Ph_4B]^-$ показали, что бифенил образуется путем внутримолекулярного сочетания. Описан [352, 353] ряд реакций алкилирования, протекающих при электролизе смеси галогенида, триалкилборана и субстрата (ацетонитрил, нитрометан и алкин-1 или алкилакрилат). Алкилированные субстраты получаются с хорошими выходами; например, из этилметакрилата образуется эфир (**130**) с выходом 94 %, хотя механизм реакции неясен [353].

$RCH_2CHMeCO_2Et$ (**130**)

Восстановление тримезитилборана приводит к устойчивому анион-радикалу. Менее устойчивые частицы образуются из трифенил- и три-α-нафтилборанов [354].

Соединения элементов V группы. В апротонных растворителях при восстановлении связей фосфор — хлор на отрыв одного атома галогена расходуется один электрон. Можно предположить, что первичными продуктами являются фосфорсодержащий радикал и хлорид-ион. Полагают [355], что этот радикал отрывает атом водорода от растворителя (диметоксиэтан), что приводит к образованию гидрида: Ph_2PH из Ph_2PCl или $PhPH_2$ из $PhPCl_2$. При использовании в качестве растворителя ДМФА было обнаружено [356], что радикалы димеризуются, и из Ph_2PCl образуется Ph_2PPPh_2. Димеры такого типа наблюдали при проведении реакции с аналогичными соединениями As, Sb и Bi [355].

Восстановление соединений со связями P—P обычно приводит к фосфид-ионам. В апротонных растворителях они могут быть устойчивы {например, ион (**132**), образующийся из соединения (**131**), устойчив в тетрагидрофуране [357]}, тогда как в других растворителях они могут протонироваться; так, из соединения (**133**) в водном MeCN образуется соединение (**134**) [358]. Фосфиды могут также образовываться при разрыве связей P—C; так, анион-радикал, образовавшийся при восстановлении Ph_3P, распадается на Ph_2P^- и фенильный радикал [359]. Окисление Ph_3P, по-видимому, дает очень неустойчивый катион-радикал, реагирующий с водой с образованием оксида (уравнение 19.150) и образующий с бензолом ион тетрафенилфосфония (уравнение 19.151) [360а]. При проведении подобного окисления Ph_3As до оксида был выделен интермедиат (**135**), в случае Ph_3Sb было получено соединение (**136**) [360б, г].

$(PPh)_5$ (**131**) $\quad PhPP(Ph)PPh$ (**132**) $\quad (EtP)_n$ (**133**) $\quad EtPH_2$ (**134**)

$$3Ph_3P + H_2O \xrightarrow{-2e} Ph_3PO + 2[Ph_3PH]^+ \qquad (19.150)$$

$$2Ph_3P + C_6H_6 \xrightarrow{-2e} [Ph_4P]^+ + [Ph_3PH]^+ \qquad (19.151)$$

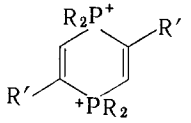
$[Ph_3AsOH]^+$ (**135**) $\quad [Ph_3SbOSbPh_3]^{2+}$ (**136**)

Ониевые соли элементов пятой группы могут восстанавливаться в две одноэлектронные стадии (уравнения 19.152 [362] и 19.153 [363]) или в одну двухэлектронную [361]. Примерами соединений, восстанавливающихся в одну двухэлектронную стадию, являются $[Ph_4P]^+$ и $[Ph_4As]^+$ [363]. Катион (**137**) также дает двухэлектронную волну, однако в конечном результате расход электричества равен $1F$/моль, так как образовавшийся анион $^-CH_2CN$ депротонирует исходное вещество с образованием устойчивого илида [362]. Восстановление соединения (**138**) несколько отличается от восстановления других солей фосфония. Обратимое одноэлектронное восстановление приводит к устойчивым катион-радикалам (**139**), которые могут быть восстановлены дальше до дифосфабензолов (**140**) [364].

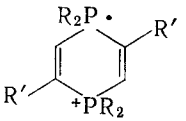
$$[Ph_3P(CH_2)_nCN]^+ \xrightarrow[-Ph_3P]{+e} [NC(CH_2)_n]_2Hg \xrightarrow[+H^+]{+e} NC(CH_2)_{n-1}CH_3 \qquad (19.152)$$

$$[Ph_4Sb]^+ \xrightarrow{+e} Ph_2Hg \xrightarrow[+H^+]{+e} PhH \qquad (19.153)$$

$[Ph_3PCH_2CN]^+$

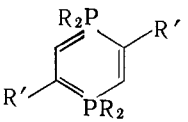


(137)



(138)

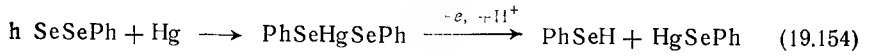
(139)



(140)

Соединения элементов IV и VI групп. Установлено [163], что восстановление соединений типа (**141**; $n = 1, 2$; E = Si, Ge) протекает аналогично упомянутому выше восстановлению соединений типа (**142**). При этом расход электричества составляет nF/моль и образуется соединение (**143**). Гексафенилдигерманий подвергается обычному двухэлектронному восстановлению на ртутном катоде с образованием иона (**144**), однако при восстановлении дифенилдиселенида расход электричества составляет $1F$/моль [240]. По-видимому, восстановление протекает согласно уравнению (19.154) [365].

$Ph_{4-n}ECl_n$ (**141**) $Ph_{3-n}PCl_n$ (**142**) $Ph_{4-n}EH_n$ (**143**)



h SeSePh + Hg ⟶ PhSeHgSePh $\xrightarrow{-e,\ +H^+}$ PhSeH + HgSePh (19.154)

* * *

Следует отметить, что в последние годы широко изучалась электрохимия биологически активных соединений (например, витамина B_{12}), а также их модельных соединений (например, синтетических порфириновых комплексов). Отмечается подъем интереса и к бионеорганической химии. Появление бензина без добавок соединений свинца может привести к отказу от процесса получения тетраалкилсвинца. Для промышленности может представить интерес комбинация электрохимии и катализа. Хотя в прошлом электрокатализ широко использовали для проведения неселективных реакций (например, окисления органических соединений до диоксида углерода в топливных элементах), возможно что в будущем его можно будет применять для проведения более селективных органических синтезов. Уже было продемонстрировано, что сочетание фотоэлектрохимии и электрохимии (для металлорганических соединений) полезно при взаимопревращениях световой и электрической энергии, и можно надеяться, наконец, что и применение поможет решить насущные энергетические проблемы.

Исследования, которым посвящена данная глава, уже находятся на стыке различных областей химии (электрохимии, органической и неорганической химии), однако в будущем может потребоваться дополнительный вклад в эту область биохимиков, химиков-каталитиков или фотохимиков.

Библиографический список

1. S. P. Gubin, Pure and Appl. Chem., *23*, 463 (1970).
2. R. E. Dessy and L. A. Bares, Acc. Chem. Res., *5*, 415 (1972).
3. H. Lehmkuhl, Synthesis, 377 (1973).
4. G. A. Tedoradze, J. Organomet. Chem., *88*, 1 (1975).
5. Денисович Л. И., Губин С. П.//Усп. хим. 1977. Т. 46. С. 50.
6. Манн Ч., Барнес К. *Электрохимические реакции в неводных средах.* М.: Химия, 1974. 479 с.
7. Томилов А. П., Фиошин М. Я., Смирнов В. А. *Электрохимический синтез органических соединений.* М.: Химия, 1976. 423 с.
8. W. J. Settineri and L. D. McKeever, *Technique of Electroorganic Synthesis* (N. L. Weinberg, ed.), Part II, Wiley, New York, 1972, p. 397.
9. P. L. Timms and T. W. Turney, Adv. Organomet. Chem., *15*, 53 (1977).
10. I. Hechenbleikner and K. R. Molt, Belg. Pat. 600,465 (to Carlisle Chemical Works).
11. C. L. Mantell, *Electro-organic Chemical Processing*, Noyes Development Co., Park Ridge, N. J., 1968, p. 165.
12. G. E. Coates, M. L. H. Green, and K. Wade, *Organometallic Compounds*, 3rd ed., Vol. 1, Methuen, London, 1967.
13. W. Sundermeyer and W. Verbekk, Angel. Chem. Int. Ed., *5*, 1 (1966).
14. R. Galli, J. Electroanal. Chem., *22*, 75 (1969).
15. G. H. F. Calingaert, U. S. Pat. 1,539,297 (to General Motors); Chem. Abstr., *19*, 2210 (1925).
16. B. Mead, U. S. Pat. 1,567,159 (to General Motors); Chem. Abstr., *20*, 607 (1926).
17. E. F. Silversmith and W. J. Sloan, U. S. Pat. 3,197,392 (to E. I. duPont de Nemours and Co.); Chem. Abstr., *61*, 3935 (1964).
18. R. Galli and F. Olivani, J. Electroanal. Chem., *25*, 331 (1970).
19. M. Fleischmann, D. Pletcher, and C. J. Vance, ibid., *29*, 325 (1971); Br. Pat. 1,290,211; Chem. Abstr., *77*, 159570 (1972).
20. K. C. Smeltz, U. S. Pat. 3,392,093 (to E. I. duPont de Nemours and Co.).
21. K. Yang, J. D. Reedy, M. A. Johnson, and W. H. Harwood, Ger. Pat. 1,955,201 (to Continental Oil Co.); Chem. Abstr., *73*, 31079 (1970).
22. H. E. Ulery, J. Electrochem. Soc., *116*, 1201 (1969).
23. M. Schuler, unpublished results cited by Ulery [22].
24. J. L. Webb, C. K. Mann, and H. M. Walborsky, J. Am. Chem. Soc., *92*, 2024 (1970).
25. B. Yamasaki, M. Tarle, O. Rasmy, and J. Casanova, Electrochem. Soc. Spring Meet., Philadelphia, May 1977, Extended Abstracts, p. 723.
26. J. Grimshaw and J. S. Ramsey, J. Chem. Soc. B, 60 (1968).
27. J. Casanova and H. R. Rogers, J. Am. Chem. Soc., *96*, 1942 (1974).
28. O. A. Reutov and K. P. Butin, J. Organomet. Chem., *99*, 171 (1975).
29. J. H. Wagenknecht, J. Electroanal. Chem., *52*, 489 (1974).
30. N. S. Hush and K. B. Oldham, ibid., *6*, 34 (1963).
31. H. E. Ulery, J. Electrochem. Soc., *119*, 1474 (1972).
32. M. Fleischmann, G. Mengoli, and D. Pletcher, Electrochim. Acta, *18*, 231 (1973).
33. O. R. Brown, E. R. Gonzalez, and A. R. Wright, ibid., *18*, 369 (1973).
34. H. E. Ulery, J. Electrochem. Soc., *120*, 1493 (1973).
35. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Варшавский С. Л.//Ж. общ. хим. 1965. Т. 35. С. 391.
36. Черных И. Н., Томилов А. П.//Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1424; Там же. 1973. Т. 9. С. 1025.
37. M. Fleischmann, G. Mengoli, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *43*, 308 (1973).
38. E. F. Silversmith and W. J. Sloan, Ger. Pat. 1,246,734 (to E. I. duPont de Nemours and Co.); Chem. Abstr., *67*, 87255 (1967).
39. (а) N. W. Kondyrew and co-workers, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *58*, 459 (1925); (б) ibid., *58*, 464 (1925); (в) ibid., *61*, 208 (1928); (г) ibid., *62*, 1856 (1929).

40. J. A. Azoo, E. G. Coll, and J. Grimshaw, J. Chem. Soc. C, 2521 (1969).
41. (а) D. G. Braithwaite. U. S. Pat. 3,007,858; Chem. Abstr., *56*, 4526 (1962); (б) Belg. Pat. 613,892; Chem. Abstr., *59*, 7559 (1963); (в) Neth. Appl. 6,514,238; Chem. Abstr., *65*, 6751 (1966); (г) Ger. Pat. 1,216,303; Chem. Abstr., *65*, 8962 (1966); (д) Ger. Pat. 1,231,700; Chem. Abstr. *66*, 76155 (1967); (е) Ger. Pat. 1,231,242; Chem. Abstr., *66*, 95196 (1967) (all to Nalco Chemical Co.).
42. (а) D. G. Braithwaite, J. S. D'Amico, P. L. Gross, and W. Hanzel, U. S. Pat. 3,141,841; Chem. Abstr., *61*, 10323 (1964); (б) U. S. Pat. 3,287,249; Chem. Abstr., *66*, 51713 (1967) (both to Nalco Chemical Co.).
43. Anon., Chem. Week, *95*(24), 77 (1964).
44. L. L. Bott, Hydrocarbon Process., *44*(1), 115 (1965).
45. G. Calingaert and H. Shapiro, U. S. Pat. 2,535,193 (to Ethyl Corp.); Chem. Abstr., *45*, 3865 (1951).
46. H. E. French and M. Drane, J. Am. Chem. Soc., *52*, 4904 (1930).
47. (а) W. V. Evans and co-workers, ibid., *56*, 654 (1934); (б) ibid., *58*, 720 (1936); (в) ibid., *58*, 2284 (1936); (г) ibid., *61*, 898 (1934); (д) ibid., *62*, 534 (1940); (е) ibid., *63*, 2574 (1941); (ж) ibid., *64*, 2865 (1942).
48. K. Ziegler, Belg. Pat. 617,628; Chem. Abstr., *60*, 3008 (1964).
49. H. Lehmkuhl, Chem.-Ing.-Tech., *36*, 612 (1964).
50. (а) G. Mengoli and S. Daolio, J. Organomet. Chem., *131*, 409 (1977); (б) J. Chem. Soc., Chem. Commun., 96 (1976).
51. G. Mengoli and F. Furlanetoo, J. Organomet. Chem., *73*, 119 (1976).
52. (а) E. H. Mottus and M. R. Ort, J. Electrochem. Soc., *117*, 885 (1970); (б) U. S. Pats. 3,674,766; 3,677,911; 3,700,710; 3,787,383 (to Monsanto Co.).
53. M. R. Ort and E. H. Mottus, J. Organomet. Chem., *50*, 47 (1973).
54. (а) J. J. Habeeb and D. G. Tuck, ibid., *134*, 363 (1977); (б) ibid., *139*, C17 (1977); (в) ibid., *146*, 213 (1978).
55. K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, and W. Pfohl, Angew. Chem., *67*, 424 (1955).
56. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, ibid., *67*, 424 (1955).
57. K. Ziegler and H.-G. Gellert, U. S. Pat. 2,835,689 (to K. Ziegler).
58. K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, and K. Zosel, Liebigs Ann. Chem., *629*, 1 (1960).
59. (а) K. Ziegler and H. Lehmkuhl, U. S. Pat. 2,849,349 (to K. Ziegler); (б) Z. Anorg. Chem., *283*, 414 (1956).
60. (а) K. Ziegler and H. Lehmkuhl, U. S. Pat. 2,985,568 (to K. Ziegler); (б) U. S. Pat. 3,069,334 (to K. Ziegler).
61. K. Ziegler, Brennst. Chem., *40*, 209 (1959).
62. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, Ger. Pat. 1,161,562 (to K. Ziegler); Chem. Abstr., *60*, 11623 (1964).
63. K. Ziegler, Angew. Chem., *72*, 565 (1960).
64. K. Ziegler, Chem.-Ing.-Tech., *35*, 325 (1963).
65. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, Ger. Pat. 1,166,196 (to K. Ziegler); Chem. Abstr., *60*, 15910 (1964).
66. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, Ger. Pat. 1,153,371 (to K. Ziegler); Chem. Abstr., *60*, 546 (1964).
67. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, Ger. Pat. 1,212,085 (to K. Ziegler); Chem. Abstr., *64*, 19675 (1966).
68. K. Ziegler and O.-W. Stendel, Liebigs Ann. Chem., *652*, 1 (1962).
69. R. C. Pinkerton, U. S. Pat. 3,018,325 (to Ethyl Corp.); Chem. Abstr., *57*, 4471 (1962).
70. (а) P. Kobetz and R. C. Pinkerton, U. S. Pat. 3,028,323 (to Ethyl Corp.); Chem. Abstr., *58*, 3457 (1963); (б) U. S. Pat. 3,068,261 (to Ethyl Corp.); Chem. Abstr., *58*, 9135 (1963).
71. A. P. Giraitis, T. H. Pearson, and R. C. Pinkerton, U. S. Pat. 2,960,450 (to Ethyl Corp.); Chem. Abstr., *55*, 8430 (1961).
72. Фиошин М. Я., Гуськов В. А.//Докл. ДАН СССР. 1957. Т. 112. С. 303.
73. Томилов А. П., Каабак Л. В.//Ж. прикл. хим. 1959. Т. 32. С. 2600.
74. Каабак Л. В., Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1963. Т. 33. С. 2808.

75. O. R. Brown, E. R. Gonzalez, and A. R. Wright, Electrochim. Acta, *18*, 555 (1973).
76. Браго И. Н., Каабак Л. В., Томилов А. П.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. С. 472.
77. L. Holleck and D. Marquarding, Naturwissenschaften, *49*, 468 (1962).
78. W. Schäfer, H.-J. Kerrinnes, and U. Langbein, Z. Anorg. Chem., *406*, 101 (1974).
79. H.-J. Kerrinnes and U. Langbein, ibid., *406*, 101 (1974).
80. D. A. White, J. Chem. Res., (S), 226 (1977); (M) 2401 (1977).
81. S. E. Manahan, Inorg. Chem., *5*, 2063 (1966).
82. H. Lehmkuhl, U. S. Pat. 3,773,632 (to Studiengesellschaft Kohle mbH).
83. H. Lehmkuhl and W. Leuchte, J. Organomet. Chem., *23*, C30 (1970).
84. H. Lehmkuhl, W. Leuchte, and W. Eisenbach, Liebigs Ann. Chem., 692 (1973).
85. H. Lehmkuhl, W. Leuchte, and E. Janssen, J. Organomet. Chem., *30*, 407 (1971).
86. H. Lehmkuhl and K. Mehler, ibid., *25*, C44 (1970).
87. H. Lehmkuhl, E. Jannsen, S. Kintopf, W. Leuchte, and K. Mehler, Chem.-Ing.-Tech., *44*, 170 (1972).
88. J. Tafel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *39*, 3626 (1906).
89. C. J. Haggerty, Trans. Electrochem. Soc., *56*, 421 (1928).
90. T. Akai, Bull. Chem. Soc. Jpn., *32*, 184 (1959).
91. T. Sekine, A. Yamura, and K. Sugino, J. Electrochem. Soc., *112*, 439 (1965).
92. O. R. Brown and K. Lister, Discuss. Faraday Soc., *45*, 106 (1968).
93. C. Schall and W. Kirst, Z. Electrochem., *29*, 537 (1923).
94. T. Arai and T. Oguri, Bull Chem. Soc. Jpn., *33*, 1018 (1960).
95. J. Tafel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *44*, 323 (1911).
96. G. Renger, ibid., *44*, 337 (1911).
97. E. M. Marlett, Ann. N. Y. Acad. Sci., *125*, 12 (1965).
98. R. Ercoli, M. Guainazzi, and G. Silvestri, Chem. Commun., 927 (1967).
99. M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino, and G. Filardo, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 927 (1972).
100. G. Silvestri, S. Gambino, M. Guainazzi, and R. Ercoli, ibid., 2558 (1972).
101. H. Lehmkuhl and W. Eisenbach, Liebigs Ann. Chem., 672 (1975).
102. W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, and G. Wilke, Ger. Offen. 2,349,561 (to Studiengesellschaft Kohle mbH); Chem. Abstr., *81*, 20237 (1974).
103. Studiengesellschaft Kohle mbH, Br. Pat. 1,460,026.
104. W. Eisenbach, Chem.-Ing.-Tech., *46*, 965 (1974).
105. J. J. Habeeb, D. G. Tuck, and F. H. Walters, J. Coord. Chem., *8*, 27 (1978).
106. B. G. Cooksey, J. D. Gorham, J. H. Morris, and L. Kane, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 141 (1978).
107. (a) J. Habeeb, L. Neilson, and D. G. Tuck, Inorg. Chem., *17*, 306 (1978); (b) Can. J. Chem., *55*, 2631 (1977).
108. Томилов А. П., Каабак Л. В., Варшавский С. Л.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1963. Т. 8. С. 703.
109. Каабак Л. В., Томилов А. П., Варшавский С. Л.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. С. 700.
110. Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1968. Т. 38. С. 214.
111. Various inventors, U. S. Pat. 3,109,785-95 (to Hooker Chemical Corp.).
112 (а) Осадченко И. М., Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1969. Т. 39. С. 469; (б)//Там же. 1970. Т. 40, С. 698.
113. S. A. Buckler and M. Epstein, U. S. Pat. 3,005,029 (to American Cyanamid Co.); Chem. Abstr., *56*, 6003 (1962).
114. H. R. Hays and D. J. Peterson, *Organic Phosphorus Compounds* (G. M. Kosolapoff and L. Maier, eds.), Vol. 3, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 341.
115. Каабак Л. В., Шандринов Н. Я., Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1970. Т. 40. С. 584.
116. Каабак Л. В., Кабачник М. И., Томилов А. П., Варшавский С. Л.//Там же. 1966. Т. 36. С. 2060.
117. Филимонова Л. Ф., Каабак Л. В., Томилов А. П.//Там же. 1969. Т. 39. С. 2174.

118. W. P. Hettinger, U. S. Pat. 3,079,311 (to Nalco Chemical Co.).
119. Варшавский С. Л., Томилов А. П., Смирнов Ю. Д.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1962. Т. 7. С. 598; Chem. Abstr., *58*, 3097 (1963).
120. D. A. White, неопубликованные данные.
121. A. W. Frank and C. F. Baranauckas, J. Org. Chem., *31*, 1644 (1966).
122. T. G. Tripp, Ger. Offen. 2,005,835 (to Monsanto Chemicals, Ltd.); Chem. Abstr., *74*, 24776 (1971).
123. А. с. 112928 СССР. Способ получения кремнийорганических препаратов//Бюлл. изобр. 1958. № 5. С. 36.
124. C. Duval, C. R. Acad. Sci., Ser. C., *202*, 1184 (1936).
125. J. Décombe and C. Duval, ibid., *206*, 1024 (1938).
126. J.-L. Morgat and R. Pallaud, ibid., *260*, 574, 5579 (1965).
127. K. Ziegler, H. Lehmkuhl, and F. Lindner, Chem. Ber., *92*, 2320 (1959).
128. H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech., *42*, 164 (1970).
129. H. Schäfer and H. Küntzel, Tetrahedron Lett., 3333 (1970).
130. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, U. S. Pat. 2,849,349; Chem. Abstr., *52*, 19619 (1958).
131. G. Revel, Ann. Chim., Ser. 14, *1*, 37 (1966).
132. A. Beohm, H. Ginsberg, and W. Reuter, Aluminum, *37*, 267 (1961); Chem. Abstr., *61*, 2719 (1964).
133. R. Dötzer, Chem.-Ing.-Tech., *36*, 616 (1964).
134. W. Strohmeier and F. Gernert, Z. Naturforsch, *20b*, 829 (1965).
135. W. Strohmeier and G. Popp, ibid., *23b*, 870 (1968).
136. Siemens-Schuckertwerke A.-G., Belg. Pat. 618,864; Chem. Abstr., *59*, 3554 (1963).
137. D. M. Overcash and F. C. Mathers, Trans. Electrochem. Soc., *64*, 305 (1933).
138. C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., *35*, 1732 (1913).
139. B. G. Gowenlock, P. P. Jones, and D. W. Ovenhall, J. Chem. Soc., 535 (1958).
140. B. G. Gowenlock, ibid., 2114 (1957).
141. R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chem, and T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., *88*, 460 (1966).
142. F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Cristol, and R. S. Beckley, J. Org. Chem., *37*, 4341 (1972).
143. N. A. Nesmeyanov and O. A. Reutov, Tetrahedron, *20*, 2803 (1964).
144. B. Fleet and R. D. Jee, J. Electroanal. Chem., *25*, 397 (1970).
145. (а) Томилов А. П., Темкин О. Н., Есикова И. А. и др.//Электрохимия, 1969. Т. 5. С. 722; (б) Есикова И. А., Темкин О. Н., Томилов А. П. и др.//Там же. 1970. Т. 6. С. 743; (в) Есикова И. А., Темкин О. Н., Томилов А. П. и др.//Там же. 1971. Т. 7. С. 139.
146. J. H. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., *119*, 1494 (1972).
147. N. L. Weinberg, Tetrahedron Lett., 4823 (1970).
148. Белецкая И. П., Бутин К. П., Реутов О. А.//Ж. орг. хим. 1966. Т. 2. С. 2094; Там же. 1967. Т. 3. С. 231.
149. K. P. Butin, I. P. Beletskaya, A. N. Kashin, and O. A. Reutov, J. Organomet. Chem., *10*, 197 (1967).
150. Реутов О. А., Бутин К. П., Белецкая И. П.//Усп. хим. 1974. Т. 43. С. 3.
151. R. E. Dessy, M. Kleiner, and S. C. Cohen, J. Am. Chem. Soc., *91*, 6800 (1969).
152. (a) L. I. Denisovich and S. P. Gubin, J. Organomet. Chem., *57*, 87 (1973); (б) ibid., *57*, (1973); (в) ibid., *57*, 109 (1973).
153. M. Fleischmann, D. Pletcher, and G. Sundholm, J. Electroanal. Chem., *31*, 51 (1971).
154. (a) M. Fleischmann, D. Pletcher, and G. M. Race, ibid., *23*, 369 (1969); (б) J. Chem. Soc. B, 1764 (1970).
155. H. Siegermann, *Technique of Electroorganic Synthesis* (N. L. Weinberg, ed.), Part II, Wiley, New York, 1972, p. 1013.
156. I. S. DiGregorio and M. D. Morris. Anal. Chem., *40*, 1286 (1968).
157. S. Faleschini, G. Pilloni, and L. Doretti, J. Electroanal. Chem., *23*, 261 (1969).
158. S. Zecchin and G Pilloni, ibid., *36*, 117 (1972).

159. L. D. Gavrilova and S. I. Zhdanov, Coll. Czech. Chem. Commun., *32*, 2215 (1967).
160. S. Valcher and E. Alunni, Ric. Sci., *38*, 527 (1968).
161. M. D. Curtiss and A. L. Allred, J. Am. Chem. Soc., *87*, 2554 (1965).
162. G.-A. Mazzochin, R. Seeber, and G. Bontempelli, J. Organomet. Chem., *121*, 55 (1976).
163. R. E. Dessey, W. Kitching, and T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., *88*, 453 (1966).
164. M. D. Booth and B. Fleet, Anal. Chem., *42*, 825 (1970).
165. B. Fleet and N. B. Fouzder, J. Electroanal. Chem., *63*, 59, 69, 79 (1975).
166. R. E. Dessy and P. M. Weissman, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5124 (1966).
167. T. Midgely, C. A. Hochwalt, and G. Calingaert, ibid., *45*, 1821 (1923).
168. F. Hein and A. Klein, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *71*, 2381 (1938).
169. G. Costa, Gazz. Chim. It., *80*, 42 (1950).
170. G. Tagliavini and L. Doretti, Chem. Commun., 562 (1966).
171. L. Doretti and G. Tagliavini, J. Organomet. Chem., *12*, 203 (1968); *13*, 195 (1968).
172. (a) M. D. Morris, J. Electroanal. Chem., *20*, 263 (1969); (б) Anal. Chem., *39*, 476 (1967).
173. Денисович Л. И., Губин С. П., Чаповский Ю. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 2378.
174. Денисович Л. И., Губин С. П., Чаповский Ю. А. и др.//Там же. 1968. С. 924.
175. Денисович Л. И., Иогансон А. А., Губин С. П. и др.//Там же. 1969. С. 258.
176. Денисович Л. И., Половянюк И. В., Лошкин Б. В. и др.//Там же. 1971. С. 1964.
177. R. E. Dessy, F. E. Story, R. B. King, and M. Waldrop, J. Am. Chem. Soc., *88*, 471 (1966).
178. S. P. Gubin and S. A. Smirnova, J. Organomet. Chem., *20*, 241 (1969).
179. (a) G. Costa, A. Puxeddu, and E. Reisenhofer, J. Chem. Soc. D, 993 (1971); (б) Experimentia, Suppl., 235 (1971); (в) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1519 (1972); (г) ibid., 2034 (1973); (д) Bioelectrochem. Bioenerg., *1*, 29 (1974).
180. E. Reisenhofer and G. Costa, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 521 (1976).
181. (a) G. Costa, Coord, Chem. Rev., *8*, 63 (1972); (б) Pure Appl. Chem., *20*, 335 (1972).
182. G. Costa and co-workers, Inorg. Chim. Acta Rev., *4*, 41 (1970).
183. Левитин И. Я., Рудакова И. П., Юркевич А. М. и др.//Ж. общ. хим. 1972. Т. 42. С. 1202.
184. Левитин И. Я., Вольпин М. Е.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 2101.
185. (а) Левитин И. Я., Сиган А. Л., Вольпин М. Е.//Там же. 1974. С. 1205; (б) J. Chem. Soc. Chem. Commun., 469 (1975).
186. H. L. Chum, E. R. Dockal, and T. Rabockai, J. Electroanal. Chem., *63*, 197 (1975).
187. F. Hein and W. Eissner, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *59*, 362 (1926).
188. F. Hein and E. Markert, ibid., *61*, 2255 (1928).
189. A. Rusina, H. P. Schröer, and A. A. Vlček, Inorg. Chim. Acta, *3*, 411 (1969).
190. P. Janietz, R. Boehme, and A. Klaus, Z. Chem., *15*, 157 (1975).
191. (a) C. J. Pickett and D. Pletcher, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 660 (1974); (б) J. Chem. Soc., Dalton Trans. 879 (1975); (c) ibid., 749 (1976); (в) ibid., 636 (1976).
192. A. M. Bond and R. Colton, Inorg. Chem., *15*, 2036 (1976).
193. P. Lemoine, A. Giraudeau, and M. Gross, Electrochim. Acta, *21*, 1 (1976).
194. M. Diot, J. Bousguet, P. Lemoine, and M. Gross, J. Organomet. Chem., *112*, 79 (1976).
195. R. E. Dessy, P. M. Weissman, and R. L. Pohl, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5117 (1966).
196. P. Lemoine and M. Gross, C. R. Acad. Sci., C, *280*, 797 (1975).
197. J. M. Halm, Diss. Abstr., *33B*, 1045 (1972).

198. A. M. Bond, P. A. Dawson, B. M. Peake, B. H. Robinson, and J. Simpson, Inorg. Chem., *16*, 2199 (1977).
199. D. Miholova, J. Klima, and A. A. Vlček, Inorg. Chim. Acta, *27*, L67 (1978).
200. H. L. Chum, D. Koran, and R. A. Osteryoung, J. Organomet. Chem., *140*, 349 (1970).
201. F. L. Wimmer, M. R. Snow, and A. M. Bond, Inorg. Chem., *13*, 1617 (1974).
202. (a) A. M. Bond, R. Colton, and J. J. Jackowski, ibid., *14*, 274 (1975); (б) ibid., *14*, 2526 (1975).
203. C. M. Elson, ibid., *15*, 469 (1976).
204. R. D. Rieke, H. Kojima, and K. Öfele, J. Am. Chem. Soc., *98*, 6735 (1976).
205. P. M. Treichel, G. E. Dirreen, and H. J. Mueh, J. Organomet. Chem., *44*, 339 (1972).
206. J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd, and J. A. McCleverty, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1246 (1972).
207. C. J. Pickett and D. J. Pletcher, J. Organomet. Chem., *102*, 327 (1975).
208. P. M. Treichel, H. J. Mueh, and B. E. Bursten, ibid., *110*, C49 (1976).
209. M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. A. Connor, M. B. Hall, I. H. Hillier, E. M. Jones, and G. K. McEwen, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1743 (1973).
210. N. G. Connelly and K. R. Somers, J. Organomet. Chem., *113*, C39 (1976).
211. A. M. Bond, J. A. Bowden, and R. Colton, Inorg. Chem., *13*, 602 (1974).
212. A. M. Bond and R. Colton, ibid., *15*, 446 (1976).
213. A. M. Bond, R. Colton, and J. J. Jackowski, ibid., *17*, 105 (1978).
214. S. M. Murgia, G. Paliani, and G. Cardaci, Z. Naturforsch., *27b*, 134 (1972).
215. A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Commun., *24*, 1748 (1959).
216. G. Piazza, A. Foffani, and G. Paliani, Z. Phys. Chem. Neue Folge, *60*, 167, 177 (1968).
217. G. Piazza and G. Paliani, ibid., *71*, 91 (1970).
218. G. Paliani, Z. Naturforsch, *25b*, 786 (1970).
219 (a) D. de Montauzon and R. Poilblanc, J. Organometal. Chem., *104*, 99 (1976); (б) ibid., *93*, 397 (1975).
220. R. E. Dessy, R. B. King, and M. Waldrop, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5712 (1966).
221. R. E. Dessy and L. Wieczorek, ibid., *91*, 4963 (1969).
222. G. J. Essenmacher and P. M. Treichel, Inorg. Chem., *16*, 800 (1977).
223. P. M. Treichel and G. E. Dirreen, J. Organomet. Chem., *39*, C20 (1972).
224. P. M. Treichel and H. J. Mueh, Inorg. Chem., *16*, 1167 (1977).
225. M. E. Kimball and W. C. Kaska, Inorg. Nucl. Chem. Lett., *7*, 119 (1971).
226. P. M. Treichel, K. P. Wagner, and H. J. Mueh, J. Organomet. Chem., *86*, C13 (1975).
227. J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason, J. A. McCleverty, and J. Williams, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1747 (1973).
228. J. Hanzlik and A. A. Vlček, Chem. Commun., *47* (1969).
229. N. Maki, Inorg. Chem., *13*, 2180 (1974).
230. H. S. Lim and F. C. Anson, J. Electroanal. Chem., *31*, 297 (1971).
231. D. A. White, A. J. Solodar, and M. M. Baizer, Inorg. Chem., *11*, 2160 (1972).
232. (a) A. A. Vlček, Pure Appl. Chem., *10*, 61 (1965); (б) Z. Electrochem., *61*, 1014 (1957).
233. R. E. Dessy, J. C. Charkhoudian, T. P. Abeles, and A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc., *92*, 3947 (1970).
234. E. Makrlik, J. Hanzlick, A. Camus, G. Mestroni, and G. Zassinovich, J. Organomet. Chem., *142*, 95 (1977).
235. A. Misono, Y. Uchida. T. Yamagishi, and H. Kageyama, Bull. Chem. Soc. Jpn., *45*, 1438 (1972).
236. Губин С. П., Денисович Л. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 149.
237. A. N. Nesmeyanov, A. Z. Rubezhov, L. A. Leites, and S. P. Gubin, J. Organomet. Chem., *12*, 187 (1968).
238. G. Paliani, S. M. Murgia, and G. Cardaci, ibid., *30*, 221 (1971).

239. G. Cardaci, S. M. Murgia, and G. Paliani, ibid., *77*, 253 (1974).
240. R. E. Dessy, R. L. Pohl, and R. B. King, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5121 (1966).
241. (a) J. A. Ferguson and T. J. Meyer, Inorg. Chem., *10*, 1025 (1971); (b) J. Chem. Soc. D, 1544 (1971); (c) Inorg. Chem., *11*, 631 (1972).
242. L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, S. P. Gubin, and A. G. Ginzburg, J. Organomet. Chem., *101*, C43 (1975).
243. A. N. Nesmeyanov, L. I. Denisovich, S. P. Gubin, N. A. Vol'kenau, E. I. Sirotkina, and I. N. Bolesova, ibid., *20*, 169 (1969).
244. D. Astruc, R. Dabard, and E. Laviron, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *269*, 608 (1969).
245. D. Astruc and R. Dabard, Bull. Soc. Chim. Fr., 288 (1976).
246. C. Moinet, E. Roman, and D. Astruc, J. Organomet. Chem., *128*, C45 (1977).
247. W. M. Gulick and D. H. Geske, Inorg. Chem., *6*, 1320 (1967).
248. J. Müller, P. Göser, and P. Laubereau, J. Organomet. Chem., *14*, P7 (1968).
249. C. Furlani, A. Furlani, and L. Sestili, J. Electroanal. Chem., *9*, 140 (1965).
250. J A. McCleverty and co-workers, Inorg. Chem., *8*, 1340 (1969); J. Chem. Soc. A, 3308 (1970); 3660 (1971); J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2268 (1973).
251. (a) G. Wilkinson and co-workers, J. Am. Chem. Soc., *74*, 6146 (1952); (b) ibid., *74*, 6149 (1952); (c) ibid., *75*, 1011 (1953); (d) ibid., *76*, 2024 (1954); (e) ibid., *76*, 1970 (1954); (f) ibid., *76*, 4281 (1954).
252. L. T. Reynolds and G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem., *9*, 86 (1959).
253. S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, and A. A. Lubovich, J. Organomet. Chem., *30*, 243 (1971).
254. D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, W. H. Morrison, and H. B. Gray, Inorg. Chem., *11*, 808 (1972).
255. L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, A. A. Bezrukova, and S. P. Gubin, J. Organomet. Chem., *81*, 207 (1974).
256. T. Kuwana, D. E. Bublitz, and G. Hoh, J. Am. Chem. Soc., *82*, 5811 (1960).
257. R. J. Wilson, L. F. Warren, and M. F. Hawthorne, ibid., *91*, 758 (1969).
258. S. P. Gubin, S. A. Smirnova, and L. I. Denisovich. J. Organomet. Chem., *30*, 257 (1971).
259. R. P. Van Duhne and C. N. Reilley, Anal. Chem., *44*, 158 (1972).
260. J. D. L. Holloway, W. L. Bowden, and W. E. Geiger, J. Am. Chem. Soc., *99*, 7089 (1977).
261. N. El Murr and R. Dabard, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *272*, 1989 (1971).
262. N. El Murr, R. Dabard, and E. Laviron, J. Organomet. Chem., *47*, C13 (1973).
263. W. E. Geiger, J. Am. Chem. Soc., *96*, 2632 (1974).
264. N. El Murr, E. Laviron, and R. Dabard. J. Organomet. Chem., *67*, C77 (1974).
265. N. El Murr and E. Laviron, Tetrahedron Lett., 875 (1975), Can. J. Chem., *54*, 3350, 3357 (1976).
266. N. El Murr, J. Organomet. Chem., *112*, 177, 189 (1976).
267. S. P. Gubin and S. A. Smirnova, ibid., *20*, 229 (1969).
268. (a) A. M. Bond, A. T. Casey, and J. R. Thackeray, Inorg. Chem., *12*, 887 (1973); (б) ibid., *13*, 84 (1974); (в) J. Chem. Soc., Dalton Trans., 773 (1974).
269. G. P. Pez and S. C. Kwan, Ann. N. Y. Acad. Sci., *295*, 175 (1977).
270. G. L. K. Hoh, W. E. McEwen, and J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., *83*, 3949 (1961).
271. W. F. Little. C. N. Reilley, J. D. Johnson, K. N. Lynn, and A. P. Sanders, ibid., *86*, 1376 (1964).
272. W. H. Morrison and D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., *14*, 2331 (1975).
273. W. H. Morrison, S. Krosgrud, and D. N. Hendrickson, ibid., *12*, 1998 (1973).
274. S. P. Gubin and A. A. Lubovich, J. Organomet. Chem., *22*, 183 (1970).

275. Смирнов С. А., Губин С. П., Лубович А. А. и др.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 200. С. 605.
276. J. Tirouflet, E. Laviron, C. Moise, and Y. Mugnier, J. Organomet. Chem., *50*, 241 (1973).
277. J. C. Kotz, C. L. Nivert, J. M. Lieber, and R. C. Reed, ibid., *91*, 87 (1975).
278. S. P. Gubin, L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, and M. G. Peterleitner, ibid., *146*, 267 (1978).
279. (a) L. F. Warren and M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., *90*, 4823 (1968); (б) ibid., *92*, 1157 (1970).
280. C. Furlani and E. O. Fischer, Z. Electrochem., *61*, 481 (1957).
281. A. A. Vlček, Z. Anorg. Allg. Chem., *304*, 109 (1960).
282. S. Valcher, Ric. Sci., *8*, 1007 (1965).
283. S. Valcher, G. Casalbore, and M. Mastragostino, J. Electroanal. Chem., *51*, 226 (1974).
284. M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, J. A. Connor, and E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1768 (1973).
285. N. G. Connelly, Z. Demidowicz, and R. L. Kelly, ibid., 2335 (1975).
286. N. G. Connelly and G. A. Johnson, J. Organomet. Chem., *77*, 341 (1974).
287. V. S. Khandkarova and S. P. Gubin, ibid., *22*, 149 (1970).
288. Сускина И. А., Денисович Л. И., Губин С. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 471.
289. R. D. Rieke, J. S. Arney, W. E. Rich, B. R. Willeford, and B. S. Poliner, J. Am. Chem. Soc., *97*, 5951 (1975).
290. A. Ceccon, A. Romanin, and A. Venzo, Transition Met. Chem., *1*, 25 (1975/6).
291. S. Valcher and G. Casalbore, J. Electroanal. Chem., *50*, 359 (1974).
292. U. Koelle, J. Organomet. Chem., *152*, 225 (1978).
293. S. P. Gubin and V. S. Khandkarova, ibid., *12*, 523 (1968).
294. N. E. Murr, M. Riveccié, and A. Salzer, Inorg. Chim. Acta, *29*, L213 (1978).
295. N. El Murr, M. Riveccié, and E. Laviron, Tetrahedron Lett., 3339 (1976).
296. R. D. Gillard, B. T. Heaton, and D. H. Vaughan, J. Chem. Soc. A, 734 (1971).
297. J. Gulens and F. C. Anson, Inorg. Chem., *12*, 2568 (1973).
298. J. Gulens, D. Konrad, and F. C. Anson. J. Electrochem. Soc., *121*, 1421 (1974).
299. T. Saji and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., *58*, 401 (1975); *60*, 1 (1975); *63*, 31, 405 (1975); Bull. Chem. Soc. Jpn., *47*, 389 (1974).
300. (a) T. Saji S. Aoyagui and co-workers, J. Electroanal. Chem., *66*, 81 (1975); (б) ibid., *61*, 147 (1975); (в) Bull Chem. Soc. Jpn., *48*, 1641 (1975).
301. D. W. DuBois, R. T. Iwamoto, and J. Kleinberg, Inorg. Chem., *8*, 815 (1969); *9*, 968 (1970); Inorg. Nucl. Chem. Lett., *6*, 53 (1970).
302. N. Tanaka and co-workers, Bull Chem. Soc. Jpn., *41*, 2059 (1968); *46*, 3299 (1973); Inorg., Nucl. Chem. Lett., *8*, 965 (1972).
303. (a) D. J. Macero and co-workers, Inorg. Chem., *13*, 2739 (1974); (б) ibid., *15*, 2040 (1976); (в) Inorg. Chim. Acta, *16*, 231 (1976); (г) ibid., *18*, 127 (1976).
304. D. M. Soignet and L. G. Hargis, Inorg. Chem., *11*, 2349, 2921 (1972); *12*, 877 (1973); 14, 941 (1975).
305. S. Margel, W. Smith. and F. C. Anson, J. Electrochem. Soc., *125*, 241 (1978).
306. S. Margel and F. C. Anson, ibid., *125*, 1232 (1978).
307. G. M. Brown, T. R. Weaver, R. F. Keene, and T. J. Meyer, Inorg. Chem., *15*, 190 (1976).
308. K. Rieder U. Hauser, H. Siegenthaler, E. Schmidt, and A. Ludi, ibid., *14*, 1902 (1975).
309. R. F. Keene, D. Salmon, and T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., *98*, 1884 (1976).
310. D. H. Busch and co-workers, ibid., *92*, 400 (1970); 96, 731 (1974); Inorg. Chem., *11*, 283 (1972); *16*, 2206 (1977).

311. F. C. McElroy and J. C. Dabrowiak, J. Am. Chem. Soc., *98*, 7112 (1976).
312. G. Pilloni, S. Valcher, and M. Martelli, J. Electroanal. Chem., *40*, 63 (1972).
313. G. Pilloni, E. Vecchi, and M. Martelli, ibid., *45*, 483 (1973).
314. G. Pilloni and M. Martelli, ibid., *47*, 89 (1973).
315. G. A. Mazzochin, M. Nicolini, and B. Crociani, Atti Acad. Peloritana Pericolanti, *54*, 357 (1974); Chem. Abstr., *85*, 26761 (1976).
316. M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti, and S. Daolio, Inorg. Chim. Acta., *11*, 155 (1974).
317. (a) G. Pilloni, G. Zotti, and M. Martelli, J. Electroanal. Chem., *50*, 295 (1974); (b) ibid., *62*, 397 (1975); (c) ibid., *63*, 424 (1975); (d) Inorg. Chim. Acta, *13*, 213 (1975).
318. M. Martelli, G. Zotti, and G. Pilloni, J. Electroanal. Chem., *63*, 421 (1975).
319. M. Martelli, G. Schiavon, S. Zecchin, and G. Pilloni, Inorg. Chim. Acta, *15*, 217 (1975).
320. S. Zecchin, G. Schiavon, G. Pilloni, and M. Martelli, J. Organomet. Chem., *110*, C45 (1976).
321. G. Schiavon, S. Zecchin, G. Zotti, and G. Pilloni, Inorg. Chim. Acta, *20*, L1 (1976).
322. G. Mazzochin, G. Bontempelli, M. Nicolini, and B. Crociani, ibid., *18*, 159 (1976).
323. (a) G. Schiavon, S. Zecchin, G. Pilloni, and M. Martelli, ibid., *14*, L4 (1975); (b) J. Organomet. Chem., *121*, 261 (1976); (c) J. Inorg. Nucl. Chem., *39*, 115 (1977).
324. G. Zotti, G. Pilloni, M. Bressan, and M. Martelli, J. Electroanal. Chem., *75*, 607 (1977).
325. G. Pilloni, G. Schiavon, G. Zotti, and S. Zecchin, J. Organomet. Chem., *134*, 305 (1977).
326. B. Corain, G. Bontempelli, L. de Nardo, and G.-A. Mazzochin Inorg. Chim. Acta. *26*, 37 (1978).
327. G. A. Mazzochin R. Seeber, U. Mazzi, and E. Roncari, ibid., *29*, 1, 5 (1978).
328. D. C. Olson and W. Keim, Inorg. Chem., *8*, 2028 (1969).
329. J. P. Desmarquet, C. Trinh-Dinh, J. Jacq, and O. Bloch, 1970 CITCE Meet., Prague, Extended Abstracts Gen. Meet., p. 8.
330. J. Vercernik, J. Masek, and A. A. Vlcek, Inorg. Chim. Acta, *16*, 143 (1976).
331. E. O. Sherman and P. R. Schreiner, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 3 (1976).
332. W. B. Hughes and D. R. Fahey, Can. Pat. 931,903 (to Phillips Petroleum Co.).
333. G. N. Schrauser, Transition Met. Chem., *4*, 299 (1968); Acc. Chem. Res., *2*, 72 (1969).
334. J. A. McCleverty, *Reactions of Molecules at Electrodes* (N. S. Hush, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 403.
335. T. E. Mines and W. E. Geiger, Inorg. Chem., *12*, 1189 (1973).
336. W. E. Geiger, T. E. Mines, and F. C. Senftleber, ibid., *14*, 2141 (1975).
337. F. C. Senftleber and W. E. Geiger, J. Am. Chem. Soc., *97*, 5018 (1975).
338. (a) R. Chant, A. R. Hendrickson R. L. Martin, and N. M. Rohde, Aust. J. Chem., *26*, 2533 (1973); (б) Inorg. Chem., *14*, 1894 (1975).
339. A. M. Bond, G. A. Heath, and R. L. Martin, J. Electrochem. Soc., *117*, 1362 (1970). Inorg. Chem., *10*, 2026 (1971).
340. G. A. Heath, R. L. Martin, and A. F. Masters, Aust. J. Chem., *25*, 2547 (1972).
341. W. L. Bowden, J. D. L. Holloway, and W. E. Geiger, Inorg. Chem., *17*, 256 (1978).
342. G. Cauquis and D. Lachenal, Inorg. Nucl. Chem. Lett., *9*, 1095 (1973).
343. (a) A. R. Hendrickson, R. L. Martin. and N. M. Rohde, Inorg. Chem., *13*, 1933 (1974); (б) ibid., *14*, 2980 (1975); (в) ibid., *15*, 2115 (1976).
344. F. Calderazzo, G. dell'Amico, R. Netti, and M. Pasquali, ibid., *17*, 471 (1978).
345. A. M. Bond, R. L. Martin, and A. F. Masters, ibid., *14*, 1432 (1975); J. Electroanal. Chem., *72*, 187 (1976).

346. J. Masek and E. Maslova, Coll. Czech. Chem. Commun., *39*, 2141 (1974).
347. R. W. Callahan, G. M. Brown and T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., *97*, 894 (1975).
348. A. A. Humffray and L. F. G. Williams, Electrochim. Acta, *17*, 401 (1972).
349. L. A. Melcher, I. A. Boenig, and K. Niedenzu, Inorg. Chem., *12*, 487 (1973).
350. P. J. Dolan, J. H. Kindsvater, and D. G. Peters, ibid., *15*, 2170 (1976).
351. D. H. Geski, J. Phys. Chem., *63*, 1062 (1959); *66*, 1743 (1962).
352. Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, and A. Susuki, Chem. Lett., 523 (1975); 999 (1977); Synthesis, 616 (1976).
353. Y. Takahashi, K. Yuasa, M. Tokuda, M. Itoh, and A. Suzuki, Bull Chem. Soc. Jpn., *54*, 339 (1978).
354. T. J. DuPont and J. L. Mills, J. Am. Chem. Soc., *97*, 6375 (1975).
355. R. E. Dessy, T. E. Chivers, and W. Kitching, ibid., *88*, 467 (1966).
356. H. Matschiner, A. Tzschach, and R. Matuschke, Ger. (East) Pat. 86,394.
357. T. J. DuPont and J. L. Mills, Inorg. Chem., *12*, 2487 (1973).
358. A. Tzschach, H. Matschiner, and E. Reiss, Ger. (East) Pat. 79,728.
359. S. Wawzonek and J. H. Wagenknecht, Proc. 3rd Int. Polarogr. Congr., Southampton, England, 1966, p. 1017.
360. (a) G. Schiavon S. Zecchin, G. Cogoni and G. Bontempelli, J. Electroanal. Chem., *48*, 425 (1973); (б) ibid., *52*, 459 (1974); (в) ibid., *59*, 195 (1975); (г) J. Organomet. Chem., *81*, 49 (1974).
361. L. Horner and J. Haufe, J. Electroanal. Chem., *20*, 245 (1969).
362. J. H. Wagenknecht and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *31*, 3885 (1966).
363. M. D. Morris, P. S. McKinney and E. C. Woodbury, J. Electroanal. Chem., *10*, 85 (1965).
364. (a) R. D. Rieke, R. A. Copenhafer, A. M. Aguiar, M. S. Chatta, and J. C. Williams, ibid., *42*, 309 (1973); (б) J. Chem. Soc.. Chem. Commun., 1130 (1972).
365. G. Palliani and M. L. Cataliotti, Z. Naturforsch., *29b*, 376 (1974).

V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, КЛАССИФИЦИРОВАННЫЕ ПО ТИПУ РЕАКЦИЙ

ГЛАВА 20. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ

М. Бейзер

Рассмотрение восстановительного сочетания [1] как реакции особого типа обусловлено несколькими причинами. Эти реакции можно использовать для успешного синтеза ди- и полифункциональных молекул (обычно с высоким выходом) из более простых исходных веществ. Они являются удобной моделью для исследования механизма реакции, так как позволяют установить различие между *EC*- и *ECE*-механизмами (см. гл. 3). Эти реакции особенно активно изучаются в последние годы и продолжают привлекать интерес исследователей, так как заключают в себе много неожиданностей.

Соединения всех классов, рассмотренные в гл. 6—12, а также некоторые другие, при определенных условиях могут давать продукты восстановительного сочетания. Поэтому реакции восстановительного сочетания будут рассмотрены в том же порядке, что и классы электрохимически активных соединений (см. гл. 6—12). Однако следует иметь в виду, что существуют другие столь же рациональные способы расположения материала, основанные, например на феноменологическом описании типов реакций. На данной стадии развития электрохимических органических соединений строгая классификация на основе механизмов реакций и интермедиатов не слишком целесообразна, хотя некоторое неявное использование этого принципа неизбежно.

20.1. Типы реакций сочетания [1]

1. Гидродимеризация * — соединение двух одинаковых молекул (X) друг с другом и с атомами водорода с образованием димера HXXH; продукты отщепления не образуются. Протонирование может протекать после реакции сочетания (уравнения 20.1—20.3) или предшествовать ей (уравнение 20.4).

$$2CH_2{=}CHCN + 2H_2O \xrightarrow{+2e} NC(CH_2)_4CN + 2HO^- \qquad (20.1)$$

$$2PhCH{=}CH_2 + 2H_2O \xrightarrow{+2e} Ph(CH_2)_4Ph + 2HO^- \qquad (20.2)$$

$$2PhCOMe + 2H_2O \xrightarrow{2e} [Ph(Me)C(OH)-]_2 \qquad (20.3)$$

$$2Me_2CO \xrightarrow{+2H^+} 2Me_2\overset{+}{C}{-}OH \xrightarrow{+2e} [Me_2C(OH)-]_2 \qquad (20.4)$$

2. Смешанное (или перекрестное) сочетание ** — соединение двух различных молекул (X и X′) с присоединением двух атомов водорода и образованием соединения HX—X′H; протонирование может протекать как после реакции сочетания (уравнения 20.5), так и до нее (уравнения 20.6, 20.7).

$$CH_2{=}CHCN + CH_2{=}CHCOOR \xrightarrow{+2e} NC(CH_2)_4COOR + 2HO^- + \text{Другие продукты} \qquad (20.5)$$

$$Me_2CO + H^+ \longrightarrow Me_2\overset{+}{C}{-}OH \qquad (20.6)$$

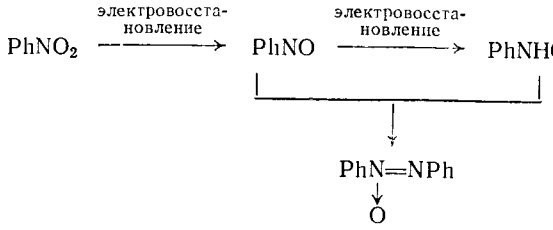
$$Me_2\overset{+}{C}OH + CH_2{=}CHCN \xrightarrow[+H^+]{+2e} \left[\begin{array}{c} OH \\ | \\ Me_2C \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2CN \end{array}\right] \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} \begin{array}{ccc} Me_2C & \text{——} & CH_2 \\ | & & | \\ O & & CH_2 \\ & CO & \end{array} \qquad (20.7)$$

В реакции сочетания могут участвовать неактивированные олефины.

* Этот термин впервые был введен И. Л. Кнунянцем [Изв. АН СССР, ОХН, 2, 238 (1957)].

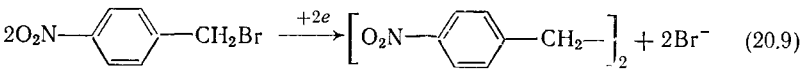
** Иногда реакции такого типа неправильно называют реакциями «перекрестной гидродимеризации».

3. Сочетание промежуточных продуктов электровосстановления в растворе (уравнение 20.8).

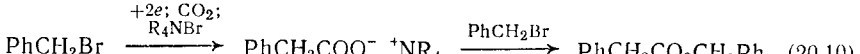


(20.8)

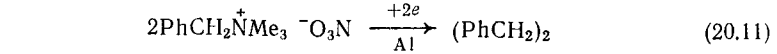
4. Сочетание, сопровождающееся отщеплением. При этом возможны три случая. а) Исходное соединение расщепляется при восстановлении, после чего органический фрагмент вступает в реакцию сочетания (уравнения 20.9—20.12).



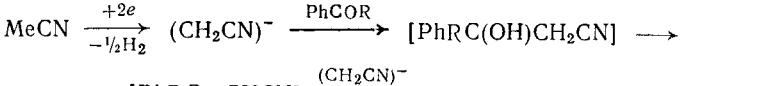
(20.9)



(20.10)

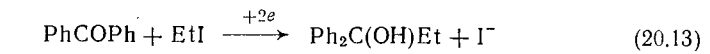


(20.11)

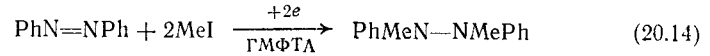


(20.12)

б) Исходное соединение восстанавливается без расщепления, а затем присоединяется к другому соединению по механизму нуклеофильного замещения (уравнения 20.13, 20.14).

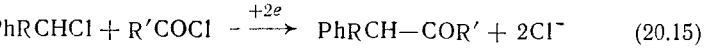


(20.13)



(20.14)

в) Исходное соединение при восстановлении расщепляется, а затем органический фрагмент взаимодействует с другим соединением по механизму нуклеофильного замещения последнего [193] (уравнение 20.15).

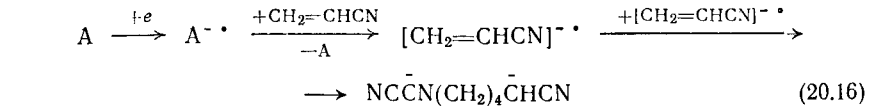


(20.15)

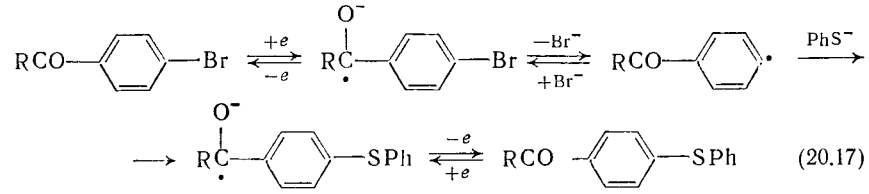
5. Непрямое восстановительное сочетание (см. гл. 26); в этом случае на электроде образуется частица — посредник.

а) Соединение А, например антрацен, восстанавливается (обычно до анион-радикала $A^{-\bullet}$) и образовавшийся посредник отдает электрон другому соединению, например акрилонитрилу, которое участвует в реакции сочетания (уравнение 20.16). В особых условиях первичный электронный перенос инициирует

цепную реакцию, результатом которой является каталитическое нуклеофильное ароматическое замещение (уравнение 20.17).

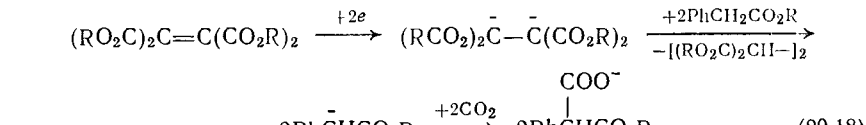


(20.16)

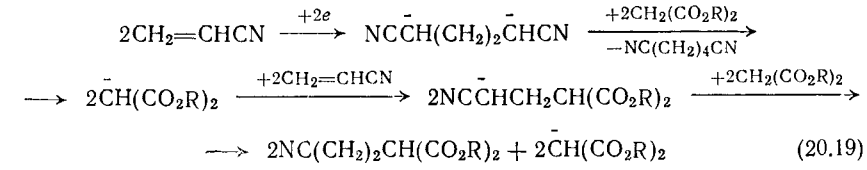


(20.17)

б) Восстановленная частица является электрогенерированным основанием (анион-радикал, анион, дианион), которое отрывает протон от CH-, NH-, SH-кислот; образующийся при этом новый анион вступает в реакцию сочетания (например, уравнения 20.18). В этом случае первоначальное депротонирование также может инициировать катализируемую основанием конденсацию (уравнение 20.19).

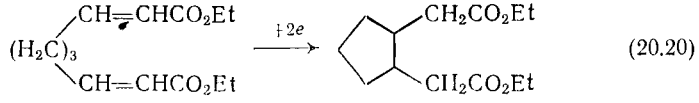


(20.18)

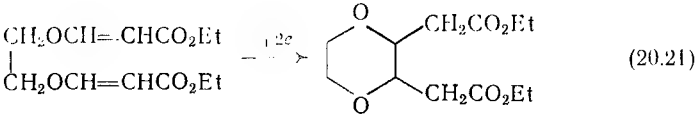


(20.19)

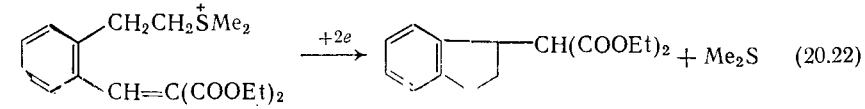
6. Внутримолекулярное восстановительное сочетание (уравнения 20.20—20.22). Это превосходный способ получения трех-, пяти- и шестичленных карбо- и гетероциклических соединений с функциональными группами в боковой цепи. Эта реакция может сопровождаться или не сопровождаться расщеплением.



(20.20)



(20.21)



(20.22)

7. Катодная электрохимическая полимеризация (см. гл. 31). При катодном генерировании анион-радикала, аниона или дианиона в апротонных средах в присутствии партнеров сочетания (например, активированных олефинов), которые могут подвергаться нуклеофильной атаке без образования продуктов расщепления, существует возможность инициирования олигомеризации или полимеризации через «живущие анионные» цепи. Обрыв цепи может произойти в результате протонирования следами примесей или вследствие переноса протона (цепного переноса) от мономера.

20.2. Механизмы сочетания

Существует много типов реакций восстановительного сочетания, протекающих по различным механизмам; они рассмотрены в соответствующих разделах текста. За исключением случаев, когда сочетание почти наверняка протекает как гомогенная «объемная» реакция (см. уравнение 20.8), механизмы восстановительного сочетания сложны вследствие гетерогенной природы электродных реакций. Сочетание на поверхности электрода или вблизи нее может происходить одним путем, а в объеме раствора — другим. Сочетание при низком pH на данном электроде может идти не так, как при высоком pH на другом электроде. Реакция анион-радикала, образующегося в присутствии данного противоиона и ассоциированного с ним в определенной степени (зависящей от природы противоиона), может протекать по одному механизму, а в присутствии другого противоиона и(или) растворителя — по другому. Поскольку число возможных механизмов велико, возникает вопрос об установлении последовательности электрохимической (E) и химической (C) стадий реакции, приводящих к образованию данного продукта. Основная последовательность включает стадии $(C)EC$, $ECE(C)$ и, возможно, EEC, но точно установить механизм восстановительного сочетания можно лишь в отдельных случаях.

Глубокое исследование механизма стало возможным в значительной степени лишь в связи с развитием современных методов исследования (см. гл. 3). С помощью полярографии, циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии, спектроскопии ЭПР, а также путем определения строения продуктов (включая их стереохимию) можно сделать окончательное заключение о механизме реакции. (Как подчеркивал Зуман, применение только одного или двух из вышеуказанных методов для изучения данной проблемы может привести к совершенно ошибочным выводам [2].) Для многих классов соединений с использованием модельных веществ получено достаточное число данных [3].

Как ранее предполагали, восстановленный интермедиат, непосредственно участвующий в реакции сочетания, может быть радикалом, анион-радикалом, анионом или дианионом; сочетание может протекать как радикальная димеризация, анион-радикальная димеризация, анионная или радикальная атака субстрата анион-радикалом, радикал-анион-радикальное присоединение или анионная атака субстрата. Особенно трудно различить EC- и $ECEC$-механизмы, так как оба в итоге приводят к одинаковым симметричным продуктам (например, гидродимеру диэтилмалеината).

Достижение удовлетворительных выходов в реакциях восстановительного сочетания зависит очевидно от того, насколько мала возможность у интермедиата, образующегося при электровосстановлении, участвовать в других реакциях, ведущих к стабильным продуктам. Радикалы могут реагировать с материалом электрода, образуя металлорганические соединения (см. гл. 19). Радикалы, полученные при восстановлении олефинов, далее восстанавливаются до анионов при том же потенциале. Анион-радикалы могут диспропорционировать, давая дианионы и исходные соединения. При протонировании анион-радикалы превращаются в «свободные» радикалы [4]. Тем не менее в соответствующих экспериментальных условиях были получены хорошие и очень хорошие выходы продуктов восстановительного сочетания.

20.3. Углеводороды

При восстановлении стильбена на ртутном катоде в безводном ДМФА в присутствии катионов тетрабутиламмония выход гидродимера составляет 30 % [5]. Однако, если растворителем служит ацетонитрил, промежуточный анион или дианион протонируется, в результате чего образуется лишь насыщенный мономер. Более пространственно затрудненные винильные соединения (трифенилэтилен, тетрафенилэтилен) не образуют гидродимеров.

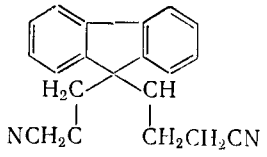
Соединения менее пространственно затрудненные, чем стильбен (например, стирол, α-метилстирол), подвергаются анионной полимеризации (см. гл. 31), механизм которой пока недостаточно ясен [6]. При восстановлении этих мономеров до гидродимеров и других низших олигомеров необходимо контролировать концентрацию доноров протонов. Полимеризация стирола инициируется дианионами $(PhC\bar{H}CH_2)_2$, однако неясно, образуются ли они путем димеризации анион-радикалов (EC-механизм) или в результате атаки мономера анион-радикалом с последующим восстановлением продукта присоединения (ECE-механизм). Тетрамер α-метилстирола, структура которого точно не установлена [7], получен реакцией мономера с натрием. Электрохимическое получение этого продукта должно вызвать интерес, поскольку оно представляет более широкий выбор катионов.

Описано [7а] превращение стирола в 1,4-дифенилбутан (наряду с другими продуктами) в результате переноса электрона с $O_2^{-\bullet}$ на мономер.

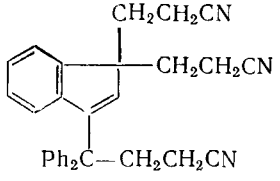
Восстановление углеводородов в присутствии диоксида углерода (см. гл. 6) может служить [5] превосходным препаративным методом получения дикарбоновых кислот (например, стильбен образует *мезо*-дифенилянтарную кислоту с выходом 92 %), но дает плохие результаты, если потенциал, необходимый для осуществления процесса (например, в случае бутадиена), близок к потенциалу разряда катиона фона* [8]. По-видимому, эти реакции протекают через промежуточные карбанионы. Заманчивый способ получения янтарной кислоты наряду со щавелевой восстановлением этилена в присутствии CO_2 в воде открывает новые перспективы для синтеза различных соединений [9].

В настоящее время известно большое число примеров восстановительного сочетания полициклических ароматических соединений с другими электрофилами. В одной из ранних работ было показано, что стильбен и этилиодид образуют с низким выходом 1,2-дифенилбутан [5]. Перенос электрона со щелочного металла, а не с электрода использовали для получения анион-радикала и дианиона нафталина, которые вступают в интересные реакции сочетания с α-моно- и α,ω-дигалогензамещенными соединениями. Сочетание происходит, по-видимому, не в результате нуклеофильной атаки галогенида анион-радикалом, а скорее вследствие переноса электрона и последующего сочетания радикалов [10]. Антрацен подвергается восстановительному ацилированию [11], а также сочетанию с 1,3-дигалогенидами [12]. Представляет интерес катодное *трет*-бутилирование пирена, дающее 1-*трет*-бутилпирен с выходом 52 % [13] благодаря легкости автоокисления промежуточного продукта восстановления.

Такие углеводороды, как, например, 9-бензилиденфлуорен, 2-фенилбутадиен-1,3 и 8,8-дифенилбензофульвен, известные как акцепторы в реакции Михаэля [14], довольно легко подвергаются электровосстановлению и образуют продукты сочетания с активированными олефинами [15]. Так, 9-бензилиденфлуорен и 8,8-дифенилбензофульвен с акрилонитрилом дают соответственно соединения (**1**) и (**2**). Получены также гидродимеры 9-бензилиденфлуорена, однако дифенилбензофульвен не образует димеры.



(1)



(2)

Фенилацетилен в присутствии Bu_4N^+ электрохимически восстанавливается до фенилацетиленид-аниона, который может ал-

* Поскольку CO_2 восстанавливается на ртутном катоде при потенциале, равном −2 В (отн. нас. КЭ), механизм этих реакций неясен.

килироваться RX или реагировать с ацетоном, образуя $PhC{\equiv}C{-}C(OH)Me_2$ [16].

20.4. Галогенсодержащие соединения

Восстановление галогенорганических соединений (что экспериментально показано пока на немногих примерах) включает одноэлектронное восстановление органического галогенида (**3**) на электроде или гомогенный перенос электрона [17] с образованием анион-радикала (**4**); анион-радикал затем распадается, давая радикал (**5**), который, принимая второй электрон, превращается в анион (**6**) (см. также гл. 7).

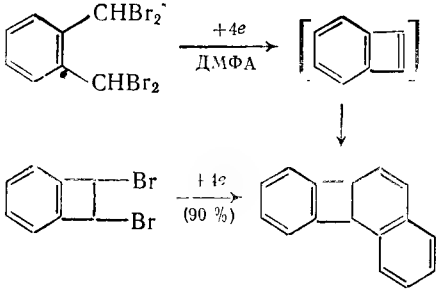
$$\underset{(3)}{RX} \xrightarrow{+e} \underset{(4)}{[RX]^{-\bullet}} \longrightarrow \underset{(5)}{R^{\bullet}} \xrightarrow{+e} \underset{(6)}{R^{-}} \qquad (20.23)$$

Возможны следующие пути образования димеров: 1) рекомбинация радикалов (**5**); 2) взаимодействие аниона (**6**) с исходным галогенидом; 3) взаимодействие двух анион-радикалов (**4**) с образованием R—R и $2X^-$. Обычно используют ртутный катод; образующиеся при этом ртутьсодержащие интермедиаты затрудняют интерпретацию результатов (см. гл. 7).

Многочисленные исследования механизма электровосстановления были проведены с использованием [18] галогеннитробензолов — очень удобных объектов (см. гл. 7); сходное поведение обнаруживает 4-нитробензилдифенилфосфат [19].

Восстановительная димеризация различных полигалогенорганических соединений происходит, вероятно, через карбениевые интермедиаты. Дифтордихлорметан восстанавливается до 1,1,2,2-тетрафторэтилена [20] с высоким выходом по току и конверсией 5 % в эвтектическом сплаве LiCl — KCl на пористых катодах из углерода или никеля. 9,9-Дихлорфлуорен образует дифлуорилиден [21, 22].

1,2-Дибромбензоциклобутен [23] и 1,2-бис(дибромметил)бензол [24] восстанавливаются до димера (**7**) (уравнение 20.24).



(20.24)

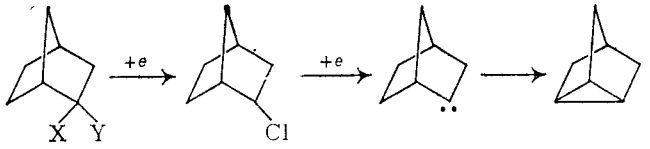
(7)

Реакции сочетания с галогенидами RX, в результате которых не образуется димер RR, будем называть реакциями смешанного

восстановительного сочетания. Они протекают с участием интермедиатов (**5**) или (**6**) как внутри-, так и межмолекулярно. В первом случае образуются циклические продукты с участием только RX; во-втором — к образующимся интермедиатам (**5**) или (**6**) присоединяется другая частица.

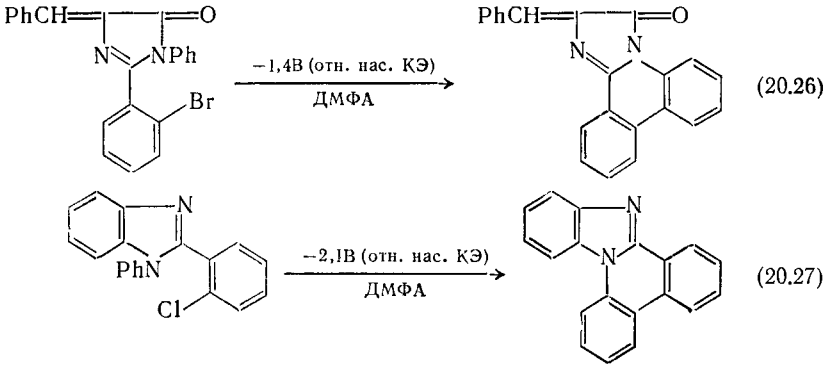
Внутримолекулярные реакции. Предположение [25] о том, что α,ω-дигалогеналканы образуют циклоалканы в результате разрыва одной из связей C—Hal с образованием карбаниона, который в ходе согласованного процесса замещает второй атом галогена, было впоследствии опровергнуто [26]. Установлено, что это двухстадийный процесс с участием дискретных промежуточных карбанионных частиц.

Восстановительную циклизацию дигалогенпроизводных использовали для получения циклопропенов [27], пропеллана [18] и трициклана (уравнение 20.25) [29]. Этот метод успешно применяют для синтеза малых циклов, кроме того он дает превосходные результаты в случае получения сложных гетероциклических систем, в том числе систем, входящих в природные соединения (уравнение 20.26, 20.27).



(20.25)

X= Cl; Y= Cl, Br

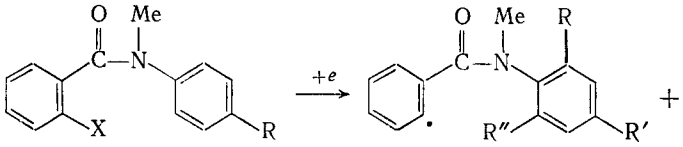


(20.26)

(20.27)

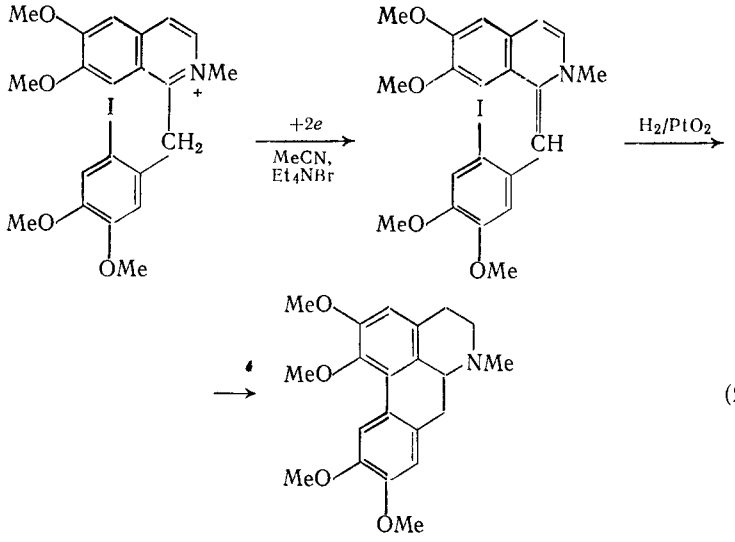
Некоторые *син-* или *анти*-2-галоген-*N*-метилбензанилиды (**8**); X = Cl, Br, I; R, R′, R″ = H, Me, MeO) подвергаются электровосстановлению с образованием промежуточного радикала (**9**) [30, 31], который может: а) восстанавливаться далее и протонироваться, образуя соединение (**8**; X = H); б) атаковать атом углерода соседнего кольца, связанный с заместителем R″, приводя в конце концов к фенантридону; в) атаковать атом углерода, несущий *N*-метильную группу, с образованием конечного

продукта бифенилкарбоксамида. Наиболее высокие выходы циклических продуктов получены в случае, когда X = Cl, а анилиновый компонент не имеет заместителей в *орто*-положении.



(8) (9) (20.28)

Принимая во внимание тенденцию промежуточных радикалов типа (**9**) подвергаться внутримолекулярной атаке, Гримшоу [32] сделал следующее обобщение: стабильные анион-радикалы, распадающиеся только в растворе, не отрывают атом дейтерия от D_2O; нестабильные анион-радикалы, распадающиеся на поверхности электрода (образующийся при этом радикал восстанавливается далее до аниона) присоединяют дейтерий. Восстановительная циклизация иодбензилизохинолиниевых солей с образованием апорфина и апоморфина превосходно проиллюстрирована на примере превращения метиодида иодпапаверина в (±)-глауцин [33] (уравнение 20.29). Это необыкновенно интересный синтез, потому что тот же продукт можно получить из (±)-лауданозина электрохимическим окислительным сочетанием с последующими химическими реакциями [34].



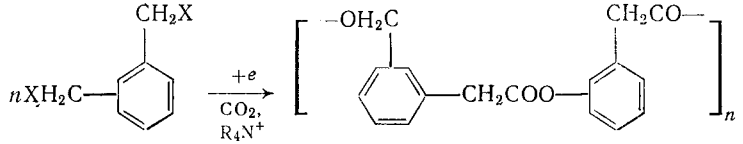
(20.29)

Все приведенные выше процессы циклизации включают начальную стадию восстановительного расщепления связей C—X. Однако существует и другой путь образования циклических продуктов из соединений, которые имеют дополнительные электрохимически активные группы, восстанавливающиеся легче, чем

С—Х-связь. Так, например, 6-бром-1-фенилгексин-1 и 7-бром-1-фенилгептин-1 образуют бензилилиденциклоалканы [35]. Более сложно ведет себя 6-хлор-1-фенилгексин-1 [36]: при низкой концентрации ($2{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л) образуется тот же циклоалкан; процесс сопровождается разрывом связи С—С, вероятно, путем внутримолекулярного переноса электрона; при более высокой концентрации (0,002 моль/л) происходит изомеризация в 6-хлор-1-фенилгексадиен-1,2, и последующее восстановление приводит к четырех-, пяти- и шестичленным карбоциклам.

Межмолекулярные реакции. Многие исследователи применяют CO_2 для захвата карбанионов, образующихся в результате двухэлектронного расщепления RX до R^-, что приводит к образованию $RCOO^-$. При R = бензил или аллил восстановление галогенида в присутствии CO_2 и $R_4'N^+$ при потенциале катода ниже потенциала восстановления CO_2 приводит к сложным эфирам [37] (уравнение 20.30). Если исходным является бис(галометил)ароматическое соединение, аналогичный процесс протекает как одностадийный синтез сложных полиэфиров (уравнение 20.31).

$$RX \xrightarrow[R_4'N^+]{+2e} [R^- \ {}^+NR_4'] \xrightarrow{CO_2} [RCO_2^- \ {}^+NR_4'] \xrightarrow{RX} RCO_2R + R_4'NX \qquad (20.30)$$



(20.31)

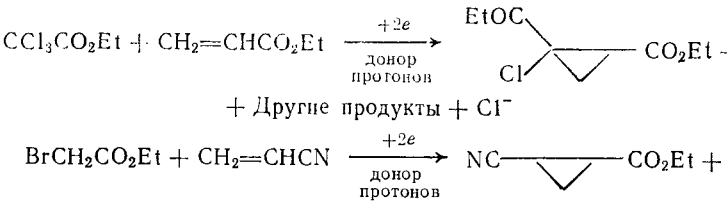
Однако, если RX является алкилгалогенидом, например *н*-бутилбромидом, образующийся бутильный анион Bu^- менее стабилен, чем ранее упомянутые анионы, и кроме сложного эфира образуются другие продукты, в том числе дибутилбутилмалонат [38].

О восстановительном алкилировании углеводородов действием RX см. разд. 20.3.1.

Восстановительное расщепление галогенида RX, имеющего и другие функциональные группы, в присутствии активированных олефинов приводит к интересным результатам. α-Моногалогенкетоны (бромацетон, 2-хлорциклогексанон) в присутствии акрилонитрила (ячейка с диафрагмой; Pb-катод; Pt/Ti-анод; на фоне R_4N^+ в MeOH или в H_2O) образуют α-моно(2-цианоэтил)кетоны [39]. Были изучены реакции сочетания тетрахлорида углерода, этилтрихлорацетата, этилбромацетата, аллилбромида и -хлорида, бензилбромида и -хлорида, этилбромбутирата, γ-бромбутиронитрила и хлорацетонитрила со следующими олефинами — акцепторами Михаэля; акрилонитрилом, этилакрилатом и диэтилфумаратом (малеинатом) (уравнения 20.32—20.34). Партнеры были выбраны таким образом, чтобы RX подвергался двухэлектронному восстановлению при более положительном потенциале, чем потенциал восстановления олефина. Обычно использовали ячейку с диафрагмой и ртутный катод, процесс вели в растворе R_4NX в ДМФА. Если источником протонов служит $CHCl_3$, процесс становится электрокаталитическим.

$$CCl_4 + CH_2{=}CHCN \xrightarrow[\text{донор протонов}]{+2e} Cl_3CCH_2CH_2CN + Cl^- \qquad (20.32)$$

+ Другие продукты + Cl^- (20.33)



+ Другие продукты + Br^- (20.34)

Восстановление полигалогенсодержащих соединений (CCl_4 и CCl_3CO_2Et) в присутствии кетонов, как и следовало ожидать, приводит к третичным спиртам [40] или к олефинам (уравнение 20.35) [41].

$$Cl_3CPO(OEt)_2 \xrightarrow[1{,}2В]{Hg} Cl_2\bar{C}PO(OEt)_2 \xrightarrow[-(EtO)_2P(O)O^-]{RCOR^-} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C{=}CCl_2 \qquad (20.35)$$

(отн. нас. КЭ)

Как было указано ранее (см. разд. 20.3.1), электрохимически генерируемые ароматические анион-радикалы могут участвовать в гомогенном переносе электрона на RX, который при этом расщепляется [10—13, 17]; среди продуктов реакции найдены алкилированные ароматические соединения.

Восстановительное ацилирование бензилхлорида и родственных соединений действием ацилхлоридов — удобный способ получения алкилбензилкетонов с хорошими выходами [42] (уравнение 20.36).

$$PhCHR{-}Cl + R'COCl \xrightarrow[MeCN,\ Et_4NOTs]{+2e} PhCHR{-}COR' \qquad (20.36)$$

При восстановлении SO_2 в присутствии RX образуются сульфоны RSO_2R; описано [43] также получение сульфонов восстановлением сульфонилхлоридов в присутствии электрофилов.

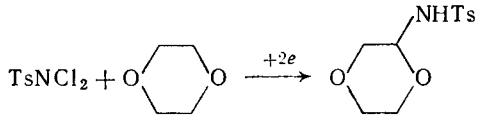
На примере галогензамещенных бензофенонов, бензонитрилов и 1-замещенных нафталинов в присутствии тиолат- и цианид-анионов [44] показана возможность инициируемого электроном замещения атома галогена в ArX нуклеофилами [44] (см. уравнение 20.17), подобно $S_{RN}1$ = реакции Баннета. Процесс приобретает «электрокаталитический» характер, если E_2 (стандартный потенциал окисления анион-радикала продукта) ниже, чем E_1° (стандартный потенциал восстановления исходного

соединения), другими словами, окисление анион-радикала продукта идет отдельной стадией. Похожая реакция описана советскими исследователями [45] (уравнение 20.37).

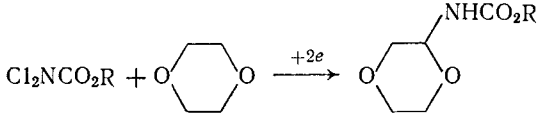
$$n\text{-}O_2NC_6H_4Cl + PhS{-}SPh \xrightarrow{e} n\text{-}O_2NC_6H_4SPh \qquad (20.37)$$

Следует упомянуть реакции восстановительного сочетания с участием *N*-галогенсодержащих соединений. *N*-Галогенимиды с соответствующим образом расположенной двойной связью в молекуле при восстановлении образуют циклические соединения; процесс идет с участием промежуточного радикала [46].

N,N-Дихлор-*n*-толуолсульфонамид дает с 1,4-диоксаном продукт, образующийся, вероятно, из промежуточного нитрена [47] (уравнение 20.38). Подобным образом Cl_2NCO_2R дает продукт восстановительной конденсации с диоксаном через промежуточное образование нитрена [48] (уравнение 20.39).



(20.38)



(20.39)

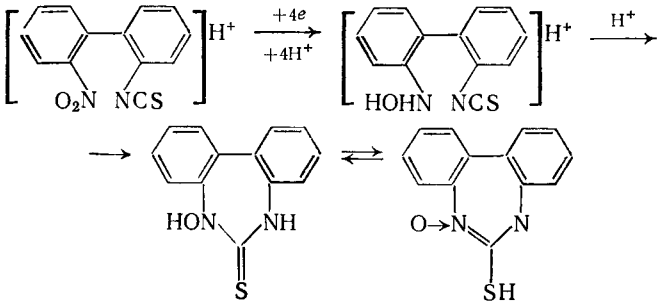
20.5. Нитросоединения и их производные

Межмолекулярное восстановительное сочетание двух одинаковых молекул нитросоединений («гомосочетание») с образованием азокси-, азо- и гидразосоединений рассмотрено в гл. 8; внутримолекулярное восстановительное сочетание нитросоединений, ведущее к гетероциклам — в гл. 18. Эти реакции, а также и смешанное сочетание нитросоединений с другими соединениями, позволяют синтезировать продукты, которые трудно получить другими методами.

Восстановление (с сочетанием или без) нитроарильных соединений, имеющих также другие функциональные группы, например атомы галогенов (см. разд. 20.3.2), четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы (см. разд. 20.3.9), дает информацию, полезную как для синтеза, так и для понимания механизма.

Среди реакций «гомосочетания» следует выделить процесс получения азобензолдикарбоновой-4,4′ кислоты, проводимый в двух электролизерах [49]: в первом электролизере 4-нитробензойная кислота восстанавливается в водном щелочном растворе в присутствии Pb^{2+} до гидразосоединения; во втором — гидразосоединение окисляется на Pt, Ni или другом электроде из коррозионностойкого материала. Оба электролизера без диафрагм.

Из 2-нитро-2′-изотиоцианотобифенила получен дибензодиазепин-*N*-оксид [50] (уравнение 20.40).

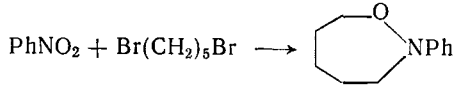


(20.40)

Восстановление *o*-нитробензиламина до гидроксиламина и анодное окисление последнего (через промежуточно образующееся нитрозосоединение) открывает путь к получению индазолов [51]. Индазол-*N*-оксид образуется при восстановлении 1,8-динитронафталина и последующего окисления интермедиата кислородом воздуха или на аноде [52].

Смешанное сочетание $PhNO_2^{\cdot-}$ с RX и с $X(CH_2)_5X$ — новый способ получения *N,O*-диалкилфенилгидроксиламинов и оксазепинов соответственно [53] (уравнения 20.41, 20.42). Восстановительное ацилирование нитросоединений [54] приводит аналогичным образом к *N,O*-диацилированным производным.

$$PhNO_2 + 2BuX \longrightarrow PhN(Bu)OBu \qquad (20.41)$$



(20.42)

Ониевые соединения, например *м-* и *п*-нитрофенилтрифенилфосфониевые или триметилнитрофениламмониевые соли, дают стабильные продукты одноэлектронного восстановления; образующиеся радикалы зарегистрированы методом ЭПР [55]. Однако *п*-нитробензилтриметиламмониевые соли образуют с количественным выходом ди(4-нитрофенил)этан в ГМФТА на любых катодах [56].

Восстановительное сочетание с участием азосоединений рассмотрено в разд. 20.3.9.

20.6. Насыщенные карбонильные соединения

20.6.1. Гидродимеризация

Изучено [57, 58] прямое и непрямое (с помощью амальгам) восстановительное сочетание карбонильных соединений (уравнение 20.43) до *гем*-диолов (пинаконов) (см. гл. 9).

$$2RR'CO \xrightarrow[+2H^+ \text{ (или } H_2O)]{+2e} RR'C(OH){-}CR'R'(OH) + 2HO^- \qquad (20.43)$$

R = Alk, Ar; R′ = Alk, Ar, H

Хорошо известна также аналогичная внутримолекулярная реакция некоторых дикетонов [59—62]. Исследования проводили в чрезвычайно разнообразных условиях, поэтому трудно указать оптимальные условия получения димерных продуктов. Следует отметить, что выход димеров для ароматических соединений выше, чем для алифатических. Основные побочные реакции — образование спирта, углеводорода и металлорганических соединений, а также перегруппировка пинаконов в пинаколины. Когда в растворе находится «активный метилен» или он генерируется в присутствии щелочи, возможны и другие побочные химические реакции.

Типичные реакции гидродимеризации рассмотрены в гл. 9. Изучение реакций этого типа имеет давнюю историю и продолжается до сих пор. Интерес вызывает главным образом выяснение следующих вопросов: 1) строение продуктов реакции или интермедиатов; 2) механизм сочетания; особенно важно установить образуется ли димер в объеме раствора или на поверхности электрода; 3) влияние противоионов на относительное содержание пинакона и спирта; 4) установление факторов, влияющих на относительное содержание *рац*- и *мезо*-форм.

Было обнаружено [63], что в присутствии соединений хрома (III) пинаколизация насыщенных или полиеновых карбонильных соединений значительно преобладает над образованием соответствующих спиртов. По-видимому, около поверхности электрода происходит образование комплекса хрома(III) с карбонильным соединением; потенциал восстановления сдвигается на 0,2—0,3 В в сторону менее отрицательных значений, чем в отсутствие хрома(III) (см. также гл. 26).

Особо интересными случаями гидродимеризации являются электровосстановление формальдегида и ацетальдегида на графитовом катоде при pH 2—5 в растворе KH_2PO_4, содержащем Hg^{2+} [64]; выходы гидродимеров по веществу и по току составляли соответственно 46,2 и 24,9 % (для формальдегида) и 70,7, 69,6 % (для ацетальдегида). При проведении электропинаколизации ацетона удалось получить хорошие результаты, используя ячейки с диафрагмой [65], а также бездиафрагменные ячейки.

Результаты, существенные для установления механизма. Было показано [67], что при восстановлении ацетофенонов в очень сухом MeCN в присутствии R_4N^+ пинаконы образуются с почти количественным выходом. Предполагают [67], что в процессе участвуют тесные ионные пары, образуемые анион-радикалами и катионами. Восстановление ацетофенона при потенциалах первой волны в ДМФА, содержащем бензойную кислоту, приводит к пинакону [68]; выход пинакона при электровосстановлении в водной щелочной среде не улучшается в присутствии R_4N^+, однако повышается при добавлении EtOH или ДМФА [69]. Было исследовано [70] влияние растворителя, соли фона, образования ионных пар и адсорбции.

Гидродимеризация бензальдегида в буферном растворе исследована методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала [71]; на основании полученных результатов был сделан вывод, что происходит протонирование анион-радикалов и затем димеризация нейтральных радикалов. Изучение поведения бензальдегида, бензофенона и их производных методом вращающегося дискового электрода с кольцом [72] показало, что в зависимости от строения анион-радикалы могут участвовать в различных реакциях образования побочных продуктов.

Изучена [73] роль состава среды (ДМФА, ДМФА + H_2O, MeCN, MeCN + H_2O; Et_4N^+, Bu_4N^+, $LiClO_4$, $LiNO_3$ и HOAc) в процессе электрохимической гидродимеризации тиофенкарбальдегида-2. В ДМФА, содержащем эквимольные количества Bu_4NClO_4 и $LiClO_4$, получен гидродимер с выходом 80 %. Сольватация промежуточных анион-радикалов и их участие в образовании ионных пар сильно влияют на направление реакции. Результаты, полученные авторами работы [74], находятся в соответствии с той точкой зрения, что образование спиртов происходит на поверхности электрода, а образование пинаконов — в объеме раствора.

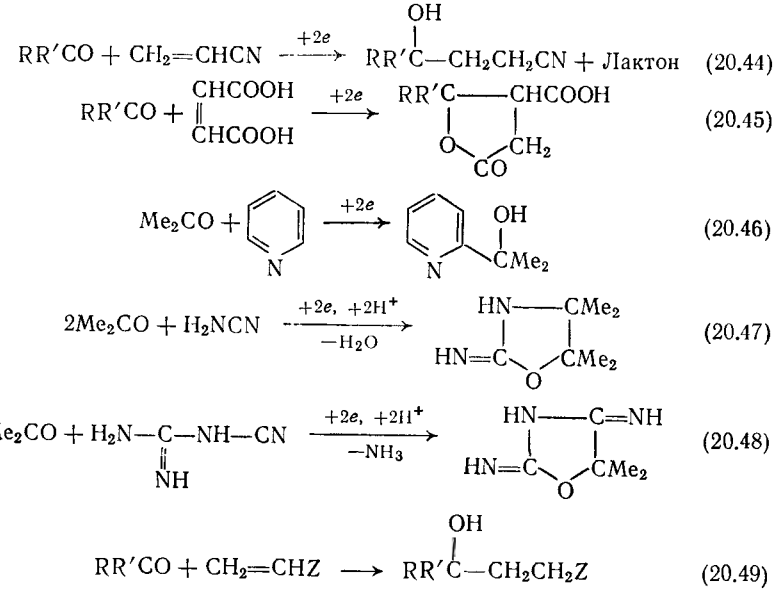
Данные о соотношении *рац*- и *мезо*-форм образующихся пинаконов обычно используют для подтверждения той или иной концепции механизма сочетания или асимметрической индукции [74, 75]. Оптическая активность вызывается применением хиральных электродов [74], введением алкалоидов в электролит [74], использованием хиральных электродов [75а] или хиральных растворителей [75г]. Многие выводы нужно пересмотреть в связи с работой [76]; при анализе пинакона, полученного из *п*-гидроксибензальдегида, методом жидкостной хроматографии под давлением без предварительной очистки реакционной смеси обнаружено, что отношение *рац* : *мезо* колеблется в узких пределах (0,77—0,94), несмотря на значительные изменения условий электролиза. Ранее указывалось, что в водной щелочной среде образуется почти чистая *мезо*-форма, а в кислой — чистый рацемат.

В случае пинаконов, полученных из пиридинкарбальдегида-4, отношение *рац* : *мезо* зависит от pH электролита и составляет 0,59, 0,34 и 1,97 при pH 6,1, 10,6 и 13,3 соответственно. Это объясняют изменением поверхностной ориентации катион-радикалов, радикалов и анион-радикалов при соответствующих pH [77].

20.6.2. Смешанное восстановительное сочетание

Впервые было изучено восстановительное сочетание кетонов с акрилонитрилом, малеиновой кислотой и пиридином (уравнения 20.44—20.46), а затем с цианамидом [79], дицианамидом [80] (уравнения 20.47, 20.48), цианомочевиной [81], α,β-ненасыщенными сложными эфирами [82], активированными [83] и неактивированными олефинами (уравнение 20.49), например

октеном-1 [84а], циклогексеном, бутадиеном-1,3, стиролом, α-метилстиролом и гептеном-1 [84б]. В последних случаях в присутствии *n*-толуолсульфоната тетраэтиламмония получены более высокие выходы продуктов перекрестного сочетания, чем в кислоте [76в].



В 20 %-й серной кислоте ацетон, метилэтилкетон и диэтилкетон на ртутном катоде дают с акрилонитрилом указанные продукты с выходами по току соответственно 70, 60 и 30 % (см. уравнение 20.44). Бензофенон не вступает в перекрестное сочетание в этих условиях.) Требуемое значение катодного потенциала [≈—1,2 В (отн. нас. КЭ)] указывает на то, что восстанавливается протонированная форма кетона. При электролизе смеси ацетона и акрилонитрила в водном растворе *n*-толуолсульфоната тетраэтиламмония восстанавливается акрилонитрил [—1,9 В (отн. нас. КЭ)]; при этом образуются те же самые продукты перекрестного сочетания (выход по току 10 %), а также адиподинитрил и пропионитрил. Если при восстановлении бензофенона в раствор медленно добавлять акрилонитрил, образуется продукт восстановительного сочетания [83в].

Восстановление смеси ацетона и аллилового спирта в водном щелочном растворе на активированном ртутью графитовом катоде дает 2-метилпентандиол-2,5 с выходом 95—98 % [85]. Восстановление смеси ацетона с винилхлоридом (—3 °С; анолит 25 %-я H_2SO_4, католит — MeCN + Et_4NBr) дает 2-метил-4-хлорбутанол-2 с выходом 52 % [86]. Аналогичный аддукт образуется и с трифторхлорэтиленом [86б].

В процессах, описанных уравнениями (20.44) и (20.45), и им подобных альдегиды использовали значительно реже кетонов,

однако реакции с их участием протекают хорошо [83а, 87—92]. Особое внимание было уделено реакциям сочетания алифатических альдегидов с акрилонитрилом [93—95], приводящим к гидроксинитрилам.

При сочетании алифатических альдегидов или кетонов с метилакрилатом в присутствии Me_3SiCl с хорошим выходом получены лактоны; сочетание с α,β-ненасыщенными нитрилами дает γ-гидроксинитрилы [96].

Для реакции взаимодействия кетона с акрилонитрилом (см. уравнение 20.44) предложены два механизма — *(C)EEC* [78] и *(C)ECE* [90]. Согласно первому механизму, протекает двухэлектронное восстановление ацетона, приводящее к образованию аниона * $R_2(HO)C^-$, который реагирует как нуклеофил с акрилонитрилом; согласно второму механизму, продукт одноэлектронного восстановления $R_2(HO)C\cdot$ присоединяется к акрилонитрилу в β-положение и образующийся при этом радикал затем быстро восстанавливается (и протонируется) в конечный продукт. В пользу анионного механизма проводятся, главным образом, доказательства от противного: 1) бензофенон не способен участвовать в восстановительном сочетании в кислой среде и 2) отсутствует полимеризация, которую можно ожидать в случае образования промежуточных свободных радикалов. Заключение о механизме *C(ECE)* основано на данных, свидетельствующих о том, что химическая реакция протекает между двумя стадиями одноэлектронного переноса.

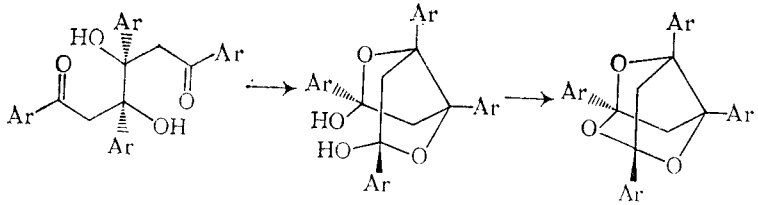
Описано несколько примеров восстановительного сочетания карбонильных соединений с алкилгалогенидами. Например, электролиз бензальдегида в присутствии этилиодида дает небольшое количество (1-фенилпропил)этилового эфира [92]; при электролизе бензофенона в присутствии этилиодида образуется 1,1-дифенилэтанол [97]. Описано восстановительное этилирование алифатических кетонов в смеси Et_4NBF_4 с NH_3 [98].

Восстановительное сочетание простых эфиров моноенольной формы β-дикетонов рассмотрено в гл. 9. Несимметричные пинаконы образуются из ароматических кетонов и енолацетатов [99]. Успешно проведены реакции восстановительного алкилирования 9,10-антрахинона [100] и восстановительного ацетилирования 1,4-нафтохинонов [101].

Любопытные отклонения от обычного направления реакции гидродимеризации или смешанного восстановительного сочетания наблюдаются в тех случаях, когда наряду с электрохимическими стадиями протекают предшествующие, параллельные или последующие химические реакции. Так, например, дибензоилметан, у которого атом водорода метиленовой группы может протонировать продукт восстановления, восстанавливается с участием формально дробного числа электронов (гл. 30); одним

* Считают также, что этот промежуточный продукт предшествует образованию пинакона [91] и металлорганических соединений.

из продуктов является пинакон, который в результате двойной циклизации и дегидратации превращается в трициклотриоксанон [102] (уравнение 20.50). Восстановление пропионового альдегида при pH 11—12,5 вследствие катализируемой основанием альдольной конденсации и последующего восстановления альдегидной группы [64] приводит к диолу, который не является пинаконом (уравнение 20.51). Восстановление ацетофенона в метанольном растворе HCl дает непосредственно бисметиловый эфир пинакона [103].



(20.50)

$$2EtCHO \longrightarrow [EtCH(OH)CH(CHO)Me] \dashrightarrow EtCH(OH)CH(Me)CH_2OH \quad (20.51)$$

20.7. α, β-Ненасыщенные карбонильные соединения

Гидродимеризация этих соединений рассмотрена в гл. 10. Однако случаев перекрестного сочетания известно очень мало; типичные примеры реакций этого типа приведены ниже (уравнения 20.52—20.54) [104, 105].

$$Me_2C{=}CHCOMe + MeCN \xrightarrow{1} MeCH(OH)CH_2CMe_2CH_2CH_2CN \quad (20.52)$$

$$Me_2C{=}CHCOMe + CH_2{=}CHCO_2Et \xrightarrow{2} MeCOCH_2C(Me)_2CH_2CH_2CO_2Et \quad (20.53)$$

$$MeCOCH{=}CH_2 + HO_2CCH{=}CHCO_2H\ (\textit{транс}) \xrightarrow{1} EtO_2CCH(MeCHCOMe)-CH_2CO_2Et \quad (20.54)$$

1 — Hg; ДМФА, H_2O, Et_4NOTs; *2* — Hg; HOAc, NaOAc

20.8. α, β-Ненасыщенные кислоты

Восстановительная димеризация сорбиновой кислоты приводит к смеси продуктов [106]. При восстановлении коричной кислоты в водно-спиртовом растворе серной кислоты на ртутном катоде получена с довольно хорошим выходом 3,4-дифенилкоричная кислота [107]. Метод дал хорошие результаты при восстановлении *п*-метокси-, *о*-хлор- и *м*-гидроксикоричных кислот и плохой — в случае *о*-цианокоричной кислоты. Из *о*-, *м*- и *п*-нитрокоричных кислот и *п*-аминопроизводных димерных продуктов не получено. С помощью этого процесса из α-фенилкоричной кислоты была получена [108] 2,3,4,5-тетрафениладипиновая кислота.

Таблица 20.1. Гидродимеризация некоторых моноактивированных олефинов

Олефин	$-E_{кат}$, В[а] (отн. нас. КЭ)	Выход по току (выход по веществу), %	Литература
$CH_2{=}CHCN$	1,81—1,91	> 90 (> 90)	[112б]
$CH_2{=}C(Me)CN$	2,01—2,05	75,4	[112]
$CH_2{=}C(CH_2CH_2CN)CN$	1,8—1,9	93,5	[112м]
$NC(CH_2)_2CH{=}CHCN$	—	1,2—66,8[б]	[114]
$CH_2{=}CHCO_2Et$	1,85	74—87	[112]
$Me_2C{=}CHCO_2Et$	2,10—2,20	66,2	[112]
$MeCH{=}CHCONEt_2$	2,03—2,12	61,4	[112]
$4\text{-}CH_2{=}CHPy$[в]	1,6	82	[112н]
$CH_2{=}CHPO(OEt)_2$	2,0—2,1	—	[112г]
9-PhCH=Fl[г]	1,5—1,6	66	[112о]
PhCH=CHPh	—	—	[5]
$CH_2{=}CHCOMe$	1,35—1,42	(40—70)[д]	[112г]
$Me_2C{=}CHCOMe$	1,35	(0—56)[д]	[115]
$CH_2{=}CHSO_2Me$	1,72—1,88	—	[112г]

[а] $E_{кат}$ обычно на несколько десятых вольта положительнее, чем $E_{1/2}$. [б] Выход зависит от материала катода и используемого электролита. [в] Ру — остаток пиридина. [г] Fl — остаток флуорена. [д] Выход зависит от природы растворителя.

Таблица 20.2. Смешанное восстановительное сочетание некоторых активированных олефинов с акрилонитрилом[а]

Олефины	$-E_{1/2}$, В (отн. нас. КЭ)	$-E_{кат}$ (отн. нас. КЭ)	Продукты сочетания	Литература
$CH_2{=}CHCO_2R$	1,85	1,8—1,9	$RO_2C(CH_2)_4CO_2R$, $RO_2C(CH_2)_4CN$, $NC(CH_2)_4CN$	[116]
$CH_2{=}CHCH{=}CHCN$	1,5	1,5—1,7	$NC(CH_2)_6CN$[б], разветвленные динитрилы	[112]
$EtO_2CCH{=}CHCO_2Et$	1,3—1,4	1,3—1,4	$[EtO_2CCH_2CH(CO_2Et)-]_2$, $EtO_2CCH_2CH(CO_2Et)(CH_2)_2CN$	[112]
$Me_2C{=}CHCOMe$	1,59—1,79	1,65—1,70	Гидродимеры, $Me_2C[(CH_2)_2CN]CH_2COMe$	[112]
$4\text{-}CH_2CHPy$[в]	1,5	1,4—1,5	$(MeCOCH_2CH_2-)_2$, $(PyCH_2CH_2-)_2$, $MeCO(CH_2)_4Py$	[112н] [117]

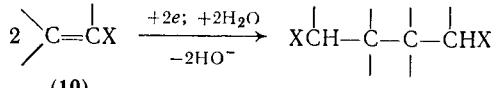
[а] Для $CH_2{=}CHCN$ $E_{1/2} = -1{,}9$В (отн. нас. КЭ). [б] После гидрирования. [в] Ру — остаток пиридина; реакция с $CH_2{=}CHCOMe$ [$E_{1/2} = -1{,}4$В (отн. нас. КЭ)].

Производные α,β-ненасыщенных кислот (сложные эфиры, амиды и т. д.) рассмотрены в разд. 20.3.7.

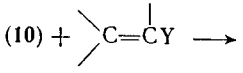
20.9. Активированные олефины

При первых попытках гидродимеризации акрилонитрила амальгамами щелочных металлов выходы составляли всего 5 %, однако впоследствии [109] их удалось повысить до 60 %. В результате этой реакции образуется важный полупродукт для получения найлона-6,6 — адиподинитрил. Это стимулировало исследование новых направлений электрохимического восстановительного сочетания *.

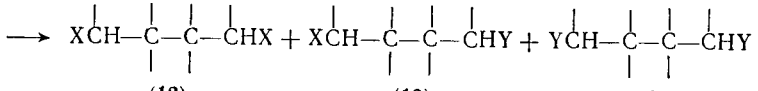
Применимость и ограничения электрохимической гидродимеризации моноактивированных олефинов (уравнение 20.55), их смешанного (или перекрестного) восстановительного сочетания (уравнение 20.56) и электрохимической гидроциклизации бисактивированных олефинов (уравнения 20.57, где X и Y — электроотрицательные группы, за исключением нитрогруппы) обсуждаются в ряде работ и патентов [112]. Примеры, иллюстрирующие реакцию (20.52), приведены в табл. 20.1, реакцию (20.56) — в табл. 20.2. В уравнениях (20.58—20.62) даны примеры реакций, протекающих согласно уравнению (20.57); в этих случаях сочетание протекает почти исключительно по β-положению [113] с очень хорошими выходами.


(20.55)

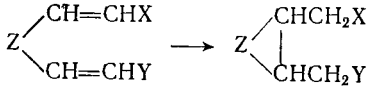
(10)



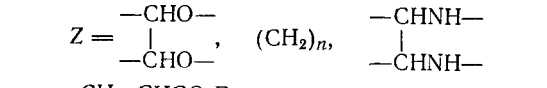
(11)


(20.56)

(12) (13) (14)

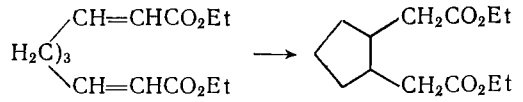

(20.57)

(15) (16)

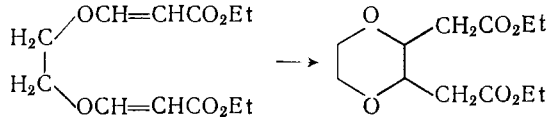

(20.58)

(98 %) [112д]

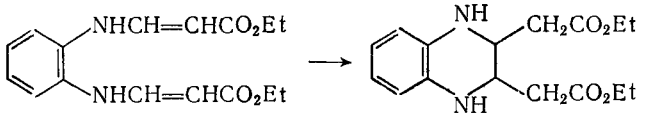
* Одновременно достигнуты успехи в осуществлении восстановительного сочетания с помощью амальгам [110] (см. гл. 25) и каталитического гидрирования [111].


(20.59)

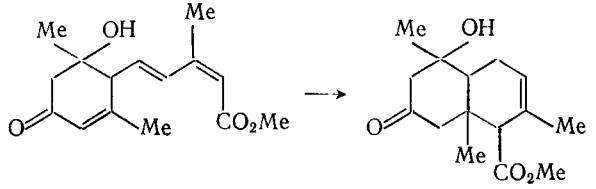
(100 %) [112д]


(20.60)

(89 %) [112д]

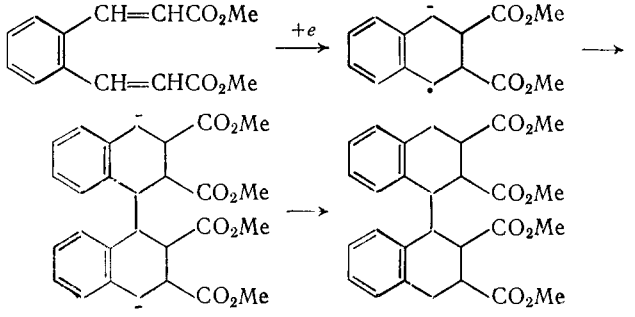

(20.61)

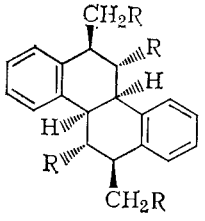
(86 %) [112д]


(20.62)

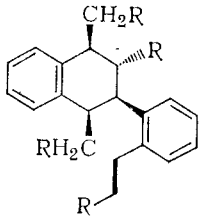
(67 %) [112п]

Интересные отклонения от обычного процесса электрогидроциклизации (см. уравнение 20.57) были обнаружены в реакциях с эфирами дибензилиденянтарной (фульгеновой) кислоты и 1,2-бензолдиакриловой кислоты. В первом случае должно было бы происходить замыкание циклобутанового кольца, однако наблюдали лишь простое гидрирование двойных связей [112и, к]; во втором случае β,β-сочетание должно было бы привести к бензоциклобутену, однако вместо этого произошло α,α-сочетание с образованием единственного изомера — продукта так называемого процесса электрохимической гидроциклодимеризации (уравнение 20.63). Однако впоследствии с помощью рентгеноструктурного анализа было показано, что при этом образуются соединения **(17)—(19)** [112п].

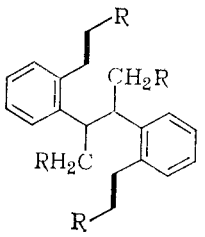

(20.63)



(17)



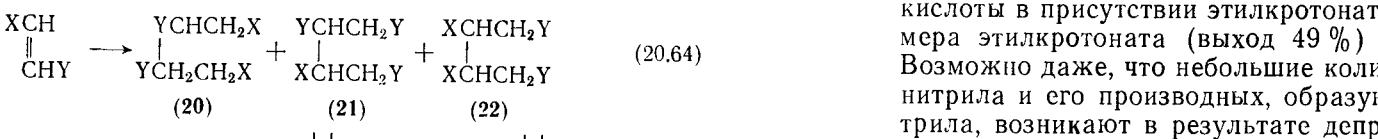
(18)



(19)

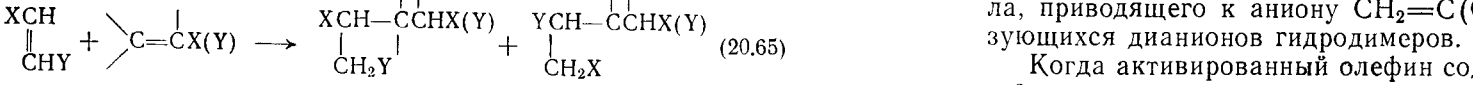
R= CO_2Me

Метод был распространен на активированные олефины с заместителями в положениях 1 и 2 (уравнения 20.64, 20.65; см. также уравнение 20.2 и табл. 20.3 [118]). Фактически, эти олефины, промежуточные анион-радикальные продукты восстановления которых значительно более стабильны, чем аналогичные продукты восстановления моноактивированных олефинов, служат модельными соединениями для установления механизма ЭГД.



(20.64)

(20) (21) (22)



(20.65)

Электрогидродимеризация *N*-замещенных малеинимидов на ртутном катоде в водных средах приводит к продуктам сочетания в положении 3, вероятно, по радикал-радикальному механизму [119].

Олефины, имеющие двойную связь в β,γ-положении к электроотрицательной группе, легко изомеризуются в активированные олефины в присутствии следов оснований, в том числе и образующиеся *in situ* электрогенерированных оснований (см.

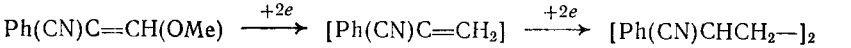
Таблица 20.3. Восстановительное сочетание транс-изомеров некоторых 1,2-диактивированных олефинов XCH=CHY [118]

X	Y	Суммарный выход продуктов сочетания, % (от общего количества продуктов)	Распределение продуктов сочетания, %		
			(20)	(21)	(22)
PhCO	PhCO	44	Симметричное		
PhCO	CN	55	100	—	—
PhCO	CO_2Et	96	77	23	—
CO_2Et	$CONMe_2$	96	66	31	2
CN	CO_2Et	84	—	5	95

гл. 32), и поэтому могут также участвовать в реакциях электрогидродимеризации [120]. Так, аллилцианид, подобно кротононитрилу, дает 3,4-диметиладиподинитрил.

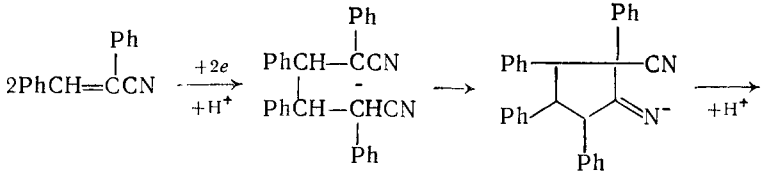
Соединения, которые одновременно являются активированными олефинами и СН-кислотами, т. е. имеют «активные метиленовые» группы (например, циклогексен-2-он, диэтилглутаконат) ведут себя более сложно. Кратковременный электролиз приводит к димерному дианиону — прямому предшественнику гидродимера, который может депротонировать исходное соединение; образующийся мономерный анион может присоединяться к исходной молекуле, которая затем протонируется, превращаясь в невосстановленный димер, продукт α,β-сочетания (см. гл. 32), или, если подобно аллильному аниону он реагирует медленно, то остается в неизменном состоянии до конца эксперимента. Эти сопутствующие реакции являются причиной того, что значение *n* становится больше единицы [121]. При неполном электролизе этилбутен-3-оата [120a] в H_2O — ДМФА выделенный эфир почти нацело состоял из этилкротоната и незначительной примеси его димеров. Электролиз в ацетонитриле эфира коричной кислоты в присутствии этилкротоната привел к образованию димера этилкротоната (выход 49 %) и других продуктов [122]. Возможно даже, что небольшие количества α-метиленглутародинитрила и его производных, образующихся при ЭГД акрилонитрила, возникают в результате депротонирования акрилонитрила, приводящего к аниону $CH_2=C(CN)^-$, под действием образующихся дианионов гидродимеров.

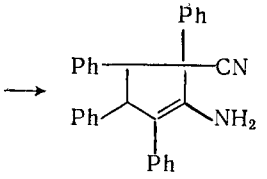
Когда активированный олефин содержит «уходящую группу» у β-углеродного атома, восстановление сопровождается расщеплением, но при благоприятных условиях продукт расщепления, который сам является активированным олефином, может образовывать гидродимер [123] (уравнение 20.66). В случае этил-β-этоксипропионата соответствующий гидродимер был получен с выходом 57 % [112].



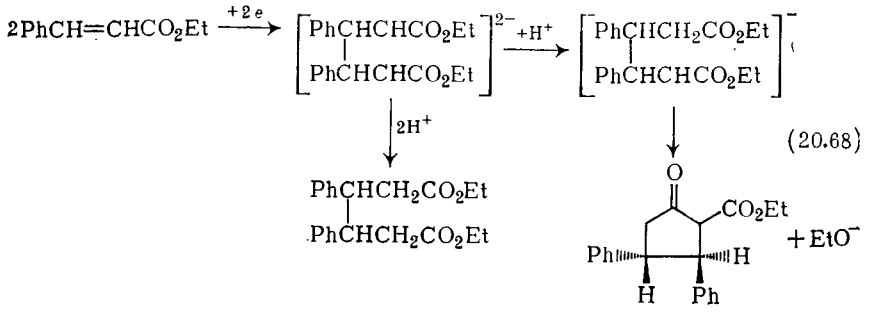
(20.66)

Если внутримолекулярная реакция с участием димерного дианиона протекает быстрее, чем его протонирование, образуется преимущественно циклический продукт (уравнения 20.67 и 20.68), иногда с примесью «нормального» гидродимера. Реакция Циглера — Торпа (уравнение 20.67) была осуществлена в 1970 г. [108] и затем повторена многими исследователями.



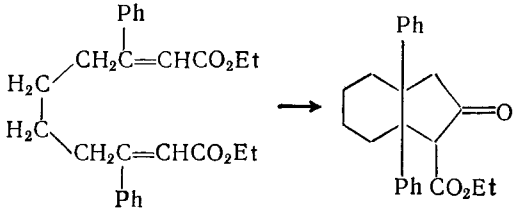


(20.67)



(20.68)

Циклический продукт образуется в незначительном количестве при электрогидродимеризации в смеси ДМФА и H_2O [120а] (уравнение 20.69), однако его количество значительно увеличивается, если реакция протекает в ацетонитриле [122].



(20.69)

Выходы продуктов циклизации ниже, чем выходы линейных дигидро- или тетрагидросоединений из-за стерических затруднений и необходимости применять очень сухой ацетонитрил [124].

Хотя электрогидродимеризация, электрогидроциклизация и аналогичные реакции с участием активированных олефинов нашли широкое применение для синтеза ди- и полифункциональных соединений (часто как наиболее удобные методы), однако множество разнообразных типов продуктов успешно получают восстановительным сочетанием активированных олефинов с соединениями других классов, обычно с электрофилами (уравнения 20.70—20.76). В некоторых случаях активированные олефины могут восстанавливаться, и образующееся при этом промежуточное соединение реагирует с партнером; в других случаях акцептором является невосстановленный активированный олефин.

$$CH_2{=}CHCN + RCHO \xrightarrow{1} RCH(OH)CH_2CH_2CN \qquad (20.70)$$

$$CH_2{=}CHCN + Me_2CO \xrightarrow[-1,2В]{2} Me_2C(OH)CH_2CH_2CN + \text{Лактоны} \qquad (20.71)$$

$$CH_2{=}CHCN + CCl_4 \xrightarrow[-0,98В]{3} Cl_3CCH_2CH_2CN \qquad (20.72)$$

$$MeO_2CCH{=}CHCO_2Me + CO_2 \text{ (цис)} \begin{cases} \xrightarrow[-1,53В]{4} [(MeO_2C)_2CHC(CO_2Me)_2{-}]_2 \\ \xrightarrow[-1,84В]{4} (MeO_2C)_2CHCH(CO_2Me)_2 \end{cases} \qquad (20.73)$$

$$RR'C{=}CR''Y + Ac_2O \xrightarrow[-2,3 \div -2,5В]{4} AcCRR'{-}CHR''Y \qquad (20.74)$$

$Y = CO_2Me,\ CO_2Et,\ CN$

$$PhCH{=}CHCO_2Et + Me_3CCl \xrightarrow[-1,85В]{5}$$

$$\longrightarrow PhCH_2CH(CMe_3)CO_2Et + PhCH(CMe_3)CH_2CO_2Et \qquad (20.75)$$

$$PhCH{=}CH_2 + Ph_3\overset{+}{P}(CH_2)_2CN \xrightarrow[-1,58 \div -1,60В]{6} Ph(CH_2)_4CN \qquad (20.76)$$

1 — водн. K_3PO_4, pH 4—5 [125]; *2* — 20 %-я H_2SO_4, $E = 1{,}2$В (отн. нас. КЭ) [126]; *3* — $CHCl_3$, H_2O, Et_4N^+ [131]; *4* — MeCN, R_4N^+ [127, 128]; *5* — ДМФА, Bu_4N^+ [129]; *6* — ДМФА [130]; все потенциалы приведены отн. нас. КЭ.

Изучен механизм реакции восстановительного сочетания с диоксидом углерода моно- и диактивированных олефинов, включая этил- и метилциннаматы, циннамонитрил, бензилиденацетон, халкон, фумародинитрил и др. [132]. Синтетические работы в этом направлении были выполнены ранее [133].

(1) Применение в синтезе

При рассмотрении реакций гидродимеризации (см. уравнение 20.55) прежде всего были сделаны выводы о влиянии природы заместителя X, а также электронного и пространственного строения α- и β-заместителей на потенциалы восстановления соединений и легкость их сочетания [112в]. Электроноакцепторные заместители сдвигают потенциал восстановления в положительную сторону электронодонорные — в отрицательную. Объемистые заместители могут полностью препятствовать сочетанию и благоприятствовать простому насыщению двойной связи. Наличие сопряжения, например в 1-цианобутадиене-1,3 [112] облегчает восстановление; интересно отметить, что в данном случае сочетание происходит главным образом по ω-положению.

Исследования процесса получения адиподинитрила сыграли важную роль в развитии представлений о роли различных факторов в успешном осуществлении электрохимического восстановительного сочетания активированных олефинов. Для практических целей, если возможно предпочитают использовать водные системы. Побочными реакциями, которые следует контролировать, являются насыщение двойных связей, образование металлорганических соединений, олигомеризация (полимеризация), неэлектрохимическое цианоэтилирование, присоединение воды,

циклизация и электрохимическое расщепление. Изучено влияние природы материала катода, pH католита, электролита фона (особенно катиона фона), концентрации олефина в католите и типа электролизера.

Материал катода. Использование катодов, имеющих высокое перенапряжение водорода, обычно дает наилучшие результаты (например, очень хорошие результаты получены на ртутном и свинцовом катодах [112б], несколько хуже — на графитовом катоде [134]). Однако имеется и ряд исключений. Так, на кадмии в основном образуются насыщенные мономеры, а на олове — значительное количество тетра-β-цианоэтилолова в случае акрилонитрила [135] и меньшие количества металлорганических соединений в случае других олефинов [136]. Выход по току продуктов электрогидродимеризации метилакрилата [112л] изменяется следующим образом в зависимости от материала катода: Sn > Pb > C > Ti > Zn. Интересно отметить, что при восстановлении акрилонитрила на свинцовом и ртутном катодах не образуются металлорганические соединения, в то время как при восстановлении на этих катодах, а также на таллиевом катодах 3-иодпропионитрила металлорганические соединения образуются [137].

pH католита. Следует иметь в виду, что при электролизе в водном растворе pH в прикатодной области может быть на несколько единиц выше, чем в объеме раствора. Слишком низкое значение pH способствует протеканию олигомеризации (полимеризации) [138], образованию насыщенных мономеров [139], протеканию побочных химических реакций, например гидролиза и т. д., слишком высокое значение pH способствует присоединению воды (в случае акрилонитрила), гидролизу, циклизации [122, 140] и т. д. Наилучшие результаты получены в области pH 3,5—9 (кажущиеся значения).

Электролит фона. Оптимальные результаты впервые были получены в концентрированных водных растворах гидротропных четвертичных аммониевых солей (например, *п*-толуолсульфоната тетраэтиламмония). Использование таких солей позволяет работать с минимальной добавкой органического растворителя или без него, а также исключает возможность одновременного разряда катиона и восстановления олефина. Кроме того, четвертичные аммониевые катионы, в водных растворах хорошо адсорбируются на катоде (например, ртутном) и в отличие от катионов щелочных металлов не гидратированы, поэтому промежуточное соединение, образующееся при восстановлении олефина, реагирует сначала с другой молекулой исходного соединения, а не с водой [141]. Этот эффект наблюдали даже при низкой концентрации электролита фона [142], а также при добавлении четвертичных аммониевых солей к электролитам, содержащим катионы щелочных металлов [143]. Этот прием использовали для существенного улучшения выходов при восстановлении

амальгамами (ср. гл. 25); он положительно влияет также и на электрогидродимеризацию диэтилмалеината [144].

Концентрация олефина в католите. Оптимальный выход продуктов и наибольшая конверсия вещества получены при использовании гомогенных растворов, содержащих более 5 % олефина. Электролиз рекомендуют вести не до полной выработки вещества, при постоянной подаче исходного соединения для поддержания нужной концентрации. Описано, что в некоторых случаях использовали менее концентрированные эмульсии олефинов в негидротропных электролитах [145], хотя очень низкие концентрации способствуют образованию насыщенных мономеров [143, 146]. При слишком высоких концентрациях олефинов и малых концентрациях доноров протонов происходит полимеризация [147].

Тип электролизера. Превосходные результаты получены в электролизерах с катионообменными мембранами [112]. Бездиафрагменные электролизеры удобнее, кроме того, они требуют более низкого напряжения, однако в этом случае необходимо соблюдать следующие условия: 1) олефин и продукты электролиза не должны заметно окисляться на аноде; 2) кислород, выделяющийся на аноде в водных растворах, не должен инициировать нежелательные побочные реакции. Из экономических соображений расстояние между электродами должно быть минимальным; с этой целью предлагают использовать тонкие полиолефиновые прокладки [148], а также различные устройства [146]. По конструкции такие электролизеры занимают промежуточное положение между диафрагменными и бездиафрагменными.

Ряд способов получения адиподинитрила методом электрогидродимеризации описан в гл. 28.

Условия проведения синтеза, рассмотренные выше, применимы и к смешанному восстановительному сочетанию активированных олефинов (см. уравнение 20.56). Реакции этого типа имеют следующие особенности.

1. Если в реакции участвуют два олефина, восстанавливающихся при одном и том же катодном потенциале, то образуются три продукта сочетания.

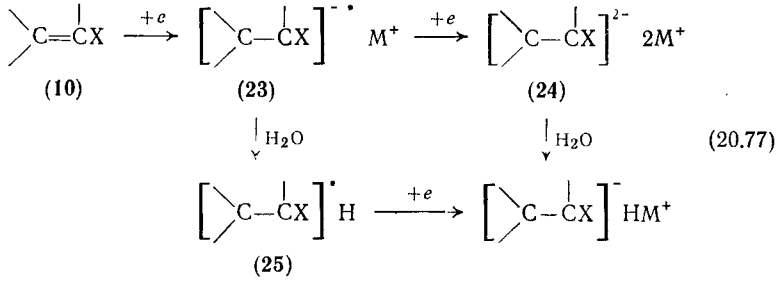
2. Если потенциалы восстановления отдельных веществ существенно отличаются друг от друга ($\geqslant 0{,}5$ В), то, поддерживая определенный потенциал при электролизе смеси, можно избежать восстановления олефина, более трудно восстанавливающегося (например, **11**); при этом образуется только два продукта (**12**) и (**13**). Большее количество продукта перекрестного сочетания (**13**) образуется в области более отрицательных потенциалов [112ж]. Если различие потенциалов восстановления (**10**) и (**11**) значительно больше 0,5 В, продукт перекрестного сочетания не образуется. Если сравнивать с реакциями сополимеризации, описанный случай похож на обычную анионную гомополимеризацию [149].

Электрогидродимеризация диактивированных олефинов (см. уравнение 20.57) является превосходным методом получения трех- и шестичленных карбо- и гетероциклических соединений с функциональными группами в боковых цепях. В отличие от реакции ацилоиновой конденсации [150] этот метод непригоден для получения соединений с бо́льшим размером цикла.

Реакции сочетания (см. уравнения 20.64, 20.65) представляют собой наиболее сложные типы реакций с участием соединений данного ряда. В том случае, когда X = Y, процесс протекает селективно с образованием одного продукта в одну стадию; другие методы получения тех же продуктов многостадийны. Когда X ≠ Y, реакции (20.64) и (20.65) менее пригодны для синтеза, однако позволяют получить информацию о механизме реакции сочетания.

(2) Механизм реакций

Предположение о переносе в каждый данный момент времени только одного электрона находит все новые подтверждения благодаря экспериментам с подходящими моделями. В случае электрохимического восстановительного сочетания моноактивированных олефинов интермедиатами, определяющими направление сочетания, могут быть одна или несколько следующих частиц (уравнение 20.77).

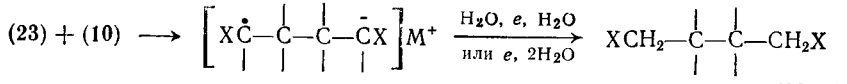


(20.77)

Нужно отметить, что pH (или протонодонорная активность растворителя) и природа противоиона M^+ влияют на возможность осуществления того или иного пути образования конечного продукта [151]. Результаты макроэлектролиза определяются также совокупностью реакций на поверхности электрода и в объеме раствора (см. гл. 4) [147].

Часто две последовательные одноэлектронные реакции восстановления [(**10**)→(**24**)] можно наблюдать с помощью полярографии в неводных средах; обратимость переноса первого электрона можно доказать методом циклической вольтамперометрии, а также определением спектра ЭПР промежуточного анион-радикала. Названные экспериментальные методы не подходят для активированных олефинов (**10**), которые имеют только одну электроноакцепторную группу, стабилизирующую неспаренный электрон и неподеленную электронную пару в соединении (**23**).

Это объясняется склонностью таких олефинов к олигомеризации (полимеризации) при электролизе в неводных средах, а также необратимостью переноса электрона при всех условиях, вследствие чего сигналы ЭПР не возникают вообще или очень слабы [139]. Активированные олефины дают только одну волну восстановления. Следовательно, частица (**23**) должна либо диспропорционировать, либо очень быстро восстанавливаться до (**24**) (*EE*-реакция), обусловливая протекание химической стадии, характерной для анионной формы, либо быстро реагировать с водой, образуя соединение (**25**), или с исходным соединением (**10**) (уравнение 20.78), а затем быстро восстанавливаться.



(20.78)

Наиболее изученной реакцией этого типа является гидродимеризация акрилонитрила до адиподинитрила, но даже в этом случае не удалось получить однозначных экспериментальных подтверждений механизма. Отсутствие среди продуктов реакции металлорганических соединений и полимеров, а также способность акрилонитрила участвовать в перекрестном сочетании с более легко восстанавливающимися олефинами свидетельствуют против (но не исключают полностью) димеризации радикалов (**23**) как основного пути реакции в растворах, содержащих четвертичные аммониевые катионы. (В частности, в случае реакций перекрестного сочетания, можно утверждать, что гомогенный электронный перенос между восстанавливающимися и невосстанавливающимися на катоде партнерами все же может говорить в пользу радикал-радикального сочетания: $A^{-\bullet} + B \rightarrow A + B^{-\bullet}$; $A^{-\bullet} + B^{-\bullet} \rightarrow {}^{-}AB^{-}$). Был сделан вывод [139], что в стадии, определяющей скорость реакции (**10**)→(**25**), участвуют один электрон и одна молекула воды. На основании данных о строении гидродимера (новая связь образуется между β-атомами углерода), полагают, что в промежуточном анионе (**24**), взаимодействующем с нейтральной молекулой акрилонитрила, заряд должен быть локализован в нестабилизированном β-положении, а не в α-положении. Считают, что эту дилемму можно разрешить, предположив, что при адсорбции частиц (**23**) или (**25**) β-атом углерода обращен к поверхности ртути, а протонирование α-атома углерода происходит раньше, чем десорбция частицы (**24**) [141]. Преимущественное взаимодействие этой частицы с акрилонитрилом, а не с водой, было объяснено существованием вблизи катода, на котором адсорбированы гидрофобные четвертичные аммониевые ионы, области с малым содержанием воды [141]. Расчеты по методу молекулярных орбиталей были использованы для подтверждения как механизма димеризации с участием дианиона [152], так и альтернативного механизма, описанного уравнением (20.78) [153].

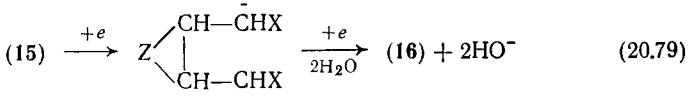
Относительно малообоснованная рабочая гипотеза о том, что реакция (см. уравнение 20.78) протекает по *ECE*-механизму, а химическая стадия представляет собой нуклеофильную атаку активированного олефина в β-положение, приводит к выводу, что все акцепторы Михаэля должны принимать участие в электрогидродимеризации или в смешанных реакциях сочетания, и устанавливает область осуществимости этих реакций. К сожалению, эти предсказания не могли быть своевременно сделаны и затем подтверждены экспериментально на основании постулированного *EC*-механизма. Однако в настоящее время появились способы, позволяющие выбрать правильный механизм из нескольких гипотетических.

Строгий подход к установлению механизма электрогидродимеризации (ЭГД) связан главным образом с работами групп Барда и Савеана, использовавшими в качестве моделей наиболее подходящие олефины [99]. Применив разнообразную технику и обработку кривых и сравнивая экспериментальные результаты с ожидаемыми, соответствующими механизмам *EC* и *ECE* (а иногда и другим возможным механизмам), эти исследователи показали, что ЭГД 1,2-диактивированных олефинов происходит почти исключительно по *EC*-механизму (т. е. как димеризация анион-радикалов), может быть с небольшим вкладом *ECE*-механизма (см. уравнение 20.78). Выводы основывались на результатах, полученных методами хроноамперометрии [154], вращающегося дискового электрода с кольцом [155], спектроскопии ЭПР [156], вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала [157], низкотемпературной хронокулонометрии с двойным импульсом [158], а также вольтамперометрии со сверткой [159]. Обычно в качестве модельного соединения использовали диэтилфумарат.

Получены ИК-спектры и определено строение димерных дианионов, образующихся из α,β-диарилакрилонитрилов [160].

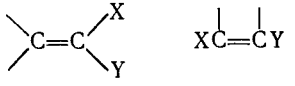
Накопилось большое число фактов, касающихся влияния индивидуальных характеристик на реакции катодной димеризации. Так, например, установлено, что жидкий NH_3 — довольно хороший растворитель для осуществления ЭГД диэтилфумарата, циннамонитрила [161] и акрилонитрила [162]; катионы щелочных металлов, используемые в качестве электролитов фона, сильно ускоряют димеризацию анион-радикалов, возможно благодаря образованию ионных пар [163]; скорость димеризации анион-радикалов диэтилфумарата в растворителе с относительно низким донорным числом (например, для MeCN д. ч. = 14,1) выше, чем в растворителе с высоким донорным числом (например, для ДМСО д. ч. = 29,8) [164]; скорость димеризации анион-радикала диэтилмалеината в 2000 раз выше скорости димеризации анион-радикала диэтилфумарата анион-радикал диэтилмалеината быстрее реагирует с электрофилами [155б]; при изучении кинетики ЭГД метил- и этилциннаматов при низких температурах и различных концентрациях полученные экспериментальные кривые соответствовали кривым, полученным методом числового моделирования.

Относительно механизма электрогидроциклизации известно следующее. При восстановлении соединения (**15**) наблюдаются две волны, например, в том случае, когда $X = Y = CO_2R$, а Z имеет строение, благоприятствующее образованию цикла. Относительные высоты двух волн хорошо коррелируют со степенью циклизации (по сравнению с восстановлением без циклизации) [112]. Сдвиг первой волны в положительную сторону приписывают одновременному протеканию одноэлектронного восстановления и замыкания цикла (уравнения 20.79); аналогичное явление наблюдается при восстановлении α,ω-дигалогенсодержащих соединений, которые образуют циклические продукты (см. гл. 7). Исследование механизма [124] показало, что при низкой концентрации воды циклизация, вероятно, происходит в соответствии с уравнением (20.79); при более высокой концентрации воды возрастает роль реакции сочетания радикалов.



(20.79)

Электрохимическое сочетание активированных олефинов (**26**), у которых обе электроноакцепторные группы находятся у одного атома углерода, изучено довольно мало. Эти соединения очень легко подвергаются анионной полимеризации [165]; их поведение зависит от стерических факторов; оба эти обстоятельства затрудняют оценку пригодности этих соединений как партнеров в реакциях сочетания. Установлено, что соединение (**26**) восстанавливается при более положительном потенциале, чем его изомер (**27**) [118], часто при этом наблюдается только одна волна восстановления. Предполагают [166], что промежуточный анион-радикал может димеризоваться.



(**26**) (**27**)

Изучена электрогидродимеризация *n*-метиленбензилиденмалонодинитрила (триактивированный олефин). Полагают, что она происходит путем сочетания радикалов и включает образование комплексов анион-радикалов с H_2O [124]. Ненасыщенные *гем*-динитрилы вступают в реакции смешанного восстановительного сочетания с акрилонитрилом и метилакрилатом [167].

Соединения типа (**26**) были исследованы методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии ЭПР, что позволило сделать вывод об анион-радикальном механизме сочетания в реакциях электрогидродимеризации [168].

Активированные ацетиленовые соединения начали изучать сравнительно недавно, хотя восстановительное алкилирование фенилацетилена известно уже в течение ряда лет. Восстановление этилгептин-2-оата в ГМФТА или в ДМФА + Bu_4NZ на Pt-катоде дает этил-2,2-диметилгептин-3-оат с выходом 72 % [169].

20.10. Ониевые соединения

Несмотря на то, что восстановительное расщепление ациклических ониевых соединений, в частности солей аммония RR′R″R‴N+, изучено довольно подробно (см. гл. 21), известно только несколько случаев образования димерных продуктов при отщеплении группы R. При электролизе в апротонных растворителях образуется 6—35 % соединения типа R—R (где R-циннамоил, *п*-метоксибензил, флуоренил, α-фенилэтил или бензил) [170а]. Четвертичные аммониевые RR′R″R‴N+ и фосфониевые RR′R″R‴P+ соединения (R-аллил) также подвергаются восстановительному расщеплению с образованием продуктов сочетания [170]. Очевидно, что все группы R образуют сравнительно стабильные радикалы.

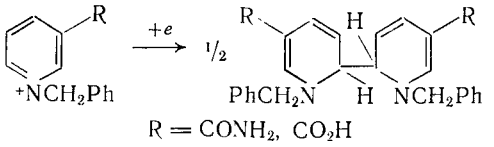
Дифенилэтан образуется из нитрата бензилтриметиламмония в ДМФА на алюминиевом (но не на платиновом) электроде [170б]; в ГМФТА процесс идет с очень хорошим выходом [170д]. Было изучено [170в, г] влияние природы растворителя и материала катода на соотношение продуктов восстановления перхлората бензилтриметиламмония — толуола, дифенилэтана и *N*,*N*-диметил-*N*-(2-метилбензил)амина.

При установлении механизма образования димерных продуктов возникает та же проблема, что и при установлении механизма восстановительной димеризации галогенорганических соединений (см. гл. 7): происходит ли димеризация радикала R· или взаимодействие аниона R⁻ с RR′R″R‴N+. Поскольку при электролизе нитрата (+)-α-фенилэтилтриметиламмония образуются только *рац*- и *мезо*-2,3-дифенилбутаны, предпочтение отдают первому механизму. Вполне возможно, что сочетание происходит по радикальному механизму в апротонных растворителях и по анионному механизму в воде; это подтверждается результатами исследований восстановления азиридиниевых соединений [170е].

При одноэлектронном восстановлении фосфониевых катионов образуются димеры, при двухэлектронном — имиды, продукты гофмановского расщепления и фосфиноксиды [171]. Описано [172] получение ди(*н*-нитрофенил)этана (выход 95 %) электролизом диметил-4-нитробензилсульфонийхлорида (Cu- или Pt-катод, C-анод, электролит — KCl).

Если в ониевых соединениях гетероатом находится в кольце, восстановительная димеризация легко идет через промежуточные радикалы. Так, например, 1-бензилникотинамид или 1-бензилникотиновая кислота дает продукт сочетания по положениям

6,6′ [173] (уравнение 20.80). Аналогично реагирует замещенный в положении 1 никотинамид в ацетонитриле или диметилсульфоксиде [174].



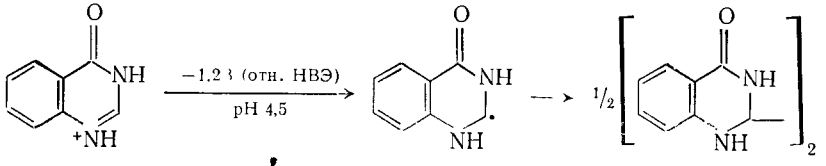
(20.80)

R = $CONH_2$, CO_2H

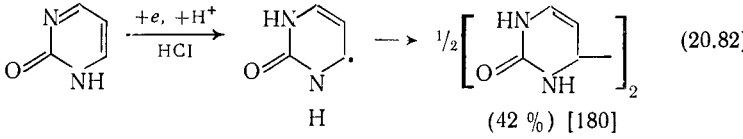
1-Метилпиридиниевые соли димеризуются по положениям 4,4′ [175]. Однако состав продуктов, образующихся при восстановлении катионов пиридиния в ДМФА (0,05 моль/л $KClO_4$) зависит от природы заместителей в молекуле. Катионы 1-алкилпиридиния дают гидродимеры, катионы 1-алкил-2,4,6-триметилпиридиния обратимо образуют свободные радикалы, в то время как катионы 1-R-2-метил-4,6-дифенилпиридиния (где R = H, Me, Ph, нафтил-1 или замещенный фенил) подвергаются двухступенчатому восстановлению до циклических диенов [176].

Перхлорат 1-метилцианохинолиния образует гидродимер (реакция идет через промежуточные радикалы), если группа CN находится в положении 2 или 3; если эта группа занимает положение 4, образуются стабильные радикалы [177]. Перхлорат 2-метилизохинолиния при — 1,4 В и pH 10 дает гидродимер с выходом 66 % [173].

Поведение производных 4,4′-бипиридила зависит от степени кватернизации, незамещенный 4,4′-бипиридил и его моно-1-метилпроизводное дают гидродимеры; 1,1-диметилпроизводные образуют стабильные катион-радикалы *N*-метилвиологена [178]. Аналогично ведут себя протонированные азотсодержащие гетероциклические соединения (уравнения 20.81, 20.82). Введение фенильной группы в положения 2 или 3 затрудняет димеризацию [179].



(20.81)

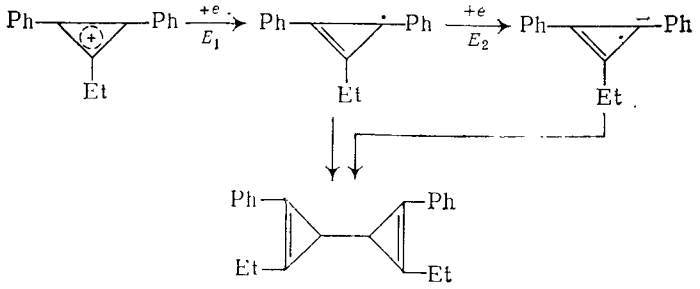


(20.82)

(42 %) [180]

Интересно протекает восстановительная димеризация этилциклопропенил-катиона (уравнение 20.83). Образование одного и того же продукта при потенциалах E_1 и E_2 часто наблюдается при восстановлении галогенорганических соединений; образование новой связи не по атому углерода, несущему этильную груп-

пу, объясняют переносом электрона с карбаниона на исходный ион карбения [181].



(20.83)

Восстановительное сочетание кетонов с азотсодержащими гетероциклическими соединениями [182] обсуждается в разд. 20.3.4. Внутримолекулярное восстановительное сочетание галогенароматических соединений, сопровождающееся первоначальным разрывом связи C—Hal, рассмотрено в разд. 20.3.2 [183].

20.11. Соединения других классов

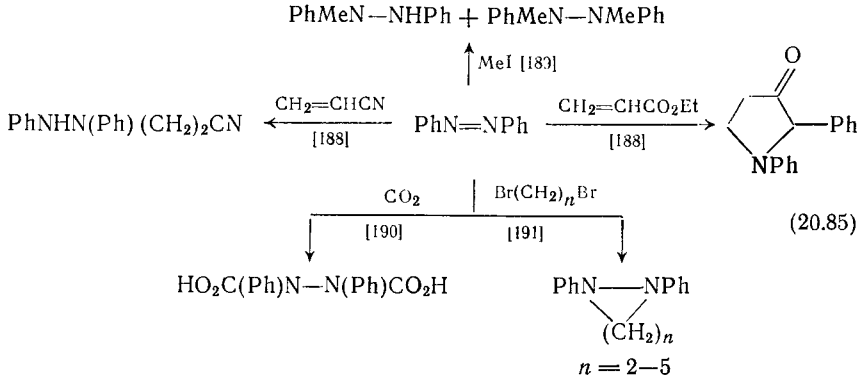
Соли аммония. В качестве объекта исследования были выбраны соединения типа (28), так как восстановительное сочетание в этом случае, несомненно, протекает по радикальному механизму (уравнение 20.84) [184]. Одноэлектронное восстановление было подтверждено кулонометрически, а в некоторых случаях с помощью спектроскопии ЭПР соединения (29). Чтобы подтвердить обратимость системы, использовали циклическую вольтамперометрию; в необратимых системах при макроэлектролизе был получен димер, который можно электрохимически окислить до исходного соединения.

$$\underset{(28)}{RR'C{=}\overset{+}{N}R''R'''} \xrightarrow{+e} \underset{(29)}{RR'\dot{C}{-}NR''R'''} \qquad (20.84)$$

Внутримолекулярное восстановительное сочетание солей иммония позволяет использовать их для синтеза алкалоидов. Так, 3,4-дигидро-6,7-диметоксиизохинолин кватернизируется *in situ* при действии метил-2-бромметил-5,6-диметоксибензоатом; последующее электровосстановление в ДМФА дает с количественным выходом 8-оксотетрагидропальматин [185].

Соли пирилия. При восстановлении перхлората 2,4,6-трифенилпирилия в ацетонитриле или ДМФА при —0,4 В (отн. нас. КЭ) образуется трифенилпиранильный радикал, который придает раствору красный цвет и находится в равновесии с димером; димер можно электрохимически окислить до исходного катиона [186]. Перхлорат 2,6-дифенилпирилия дает аналогичный димер, который был превращен в 2,2′,6,6′-тетрафенил-4,4′-бипиранилиден [187].

Азосоединения. Азобензол восстанавливается, вероятно, до дианиона, который затем вступает в реакции сочетания с различными соединениями (уравнение 20.85).



(20.85)

Основания Шиффа, имины. Гидродимеризация оснований Шиффа (уравнение 20.86) на ртутном катоде на фоне бромида тетра-*н*-бутиламмония в смеси этанол — метилацетат — вода (5 : 3 : 1) приводит к эквимольной смеси *рац*- и *мезо*-гидродимеров с выходами 36—67 % (за исключением того случая, когда рацемат трудно отделить от побочного продукта — вторичного амина) [192]. Восстановление в присутствии хиральных электролитов [192] приводит к оптически неактивным гидродимерам, но вызывает оптическую индукцию (до 11 %) в побочном вторичном амине.

$$RCH{=}NR' \xrightarrow{+2e+2H^+} R'NH{-}CHR{-}CHR{-}NHR'$$

R, R′ = Ph, *n*-MeC_6H_4, $PhCH_2$, *цикло*-C_6H_{11}, *n*-$MeOC_6H_4CH_2$ (20.86)

Когда восстановление оснований Шиффа идет до сравнительно стабильного анион-радикала, например производного *N*-(*n*-цианобензилиден)анилина, находящегося в равновесии с димерным дианионом, анион-радикал восстанавливается до мономерного дианиона [193].

Несколько известных в настоящее время примеров восстановительного сочетания оснований Шиффа приведено ниже. Бензилиденанилин с избытком акрилонитрила помимо прочих продуктов дает 1,5-дифенилпирролидон-2 [188, 194]. При восстановлении оснований Шиффа в расплавленном *n*-толуолсульфонате тетраэтиламмония в присутствии CO_2 [195], восстановительном алкилировании эфира 2-бензилиминопропионовой кислоты (уравнение 20.87) с последующим *N*-дебензилированием [196], а также при восстановительном сочетании бензонитрила с CO_2 (HCl, $AlCl_3$, Pt-катод) [197] образуются аминокислоты [197].

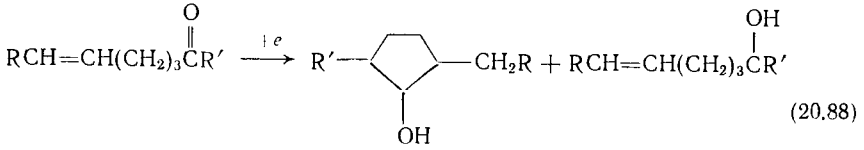
$$PhCH_2N{=}C(Me){-}CO_2R \xrightarrow{R'X} PhCH_2NH{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}(Me){-}CO_2R \qquad (20.87)$$

Восстановительное сочетание оснований Шиффа с α,ω-дибромалканами дает производные пирролидина и пиперидина [198].

Гетероциклические соединения. Гетероциклические соединения, в которых сочетание происходит по гетероциклу, рассмотрены в гл. 18. Восстановительное сочетание карбонилсодержащих гетероциклических соединений, например ацетилпиридинов [199], 4-(фурил-2)бутен-3-она-2 [200] и 2-бензоилтиофена [201], происходит как обычно (образуются пинаконы).

Элементорганические соединения. При восстановлении триметилхлорсилана в диметоксиэтане или подобном ему растворителе с Bu_4NClO_4 или LiCl на Pb- или Hg-катодах (анод — Hg или графит) при комнатной температуре образуется гексаметилдисилан (выход по току 95 %) [202]. Эта реакция напоминает восстановительное сочетание хлорида трифенилолова до гексафенилдиолова [203]. Аналогичным путем дифенилхлорфосфин превращен в тетрафенилдифосфин [204]. Описана [205] восстановительная димеризация галогенсиланов и галогенгерманов.

Кетоны с несопряженными кратными связями. При восстановлении кетонов (**30**) в смеси метанол — диоксан или в ДМФА с *п*-толуолсульфонатом тетраэтиламмония в качестве электролита в ячейке с диафрагмой и графитовыми электродами образуются *цис*-циклопентанолы (**31**) с хорошими и высокими выходами, а также небольшое количество спиртов с открытой цепью (**32**) [206]. В этом случае возможно образование как пяти-, так и шестичленных циклов, однако в результате электросинтеза образуются исключительно пятичленные циклические соединения (ср. сс. [207]). Алкильные заместители у атома углерода в положении $\omega = 1$ (но не $\omega = 2$) затрудняют циклизацию. Соединения с подходящей длиной цепи образуют шестичленные карбоциклические соединения, а аминокетоны — азотсодержащие гетероциклические соединения; циклические кетоны с соответствующей *экзо*- или *эндо*-циклической двойной связью образуют бициклические спирты с гидроксильными группами в голове моста.

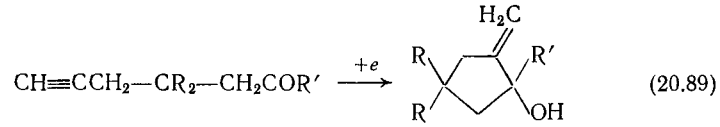


(20.88)

(**30**) (**31**) (**32**)

Ранее сообщалось о межмолекулярном сочетании ацетона и аллилового спирта, в результате которого образуется 2-метилпентандиол-2,5 с выходом 95—98 % [85].

Восстановление несопряженных ацетиленовых кетонов дает 2-метиленциклопентанолы с выходами 85—94 % [208] (уравнение 20.89). При наличии алкильной группы у ацетиленового атома углерода увеличивается выход соединений с открытой цепью в результате уменьшения выхода циклических спиртов; соотношение (*Z*)- и (*E*)-изомеров циклических спиртов составляет 2 : 1. В случае циклических кетонов с ацетиленовой боковой цепью получены бициклические третичные спирты с OH-группой в голове моста.



(20.89)

Сложные эфиры аренкарбоновых кислот. Восстановление этих соединений на ртутном катоде на фоне R_4N^+ в уксусной кислоте (в отсутствие которой образуются циклические гидрированные продукты) дает около 30 % гидродимера (например, 1,2-дифенилэтиленгликоля) [209].

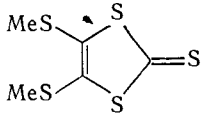
Неорганические соединения. Некоторые реакции восстановительного сочетания с участием неорганических соединений рассмотрены также в других главах этой книги.

Монооксид углерода (см. гл. 32). При электровосстановлении этого соединения образуется циклический тетрамер — квадратная кислота [210], в то время как химическое восстановление дает димер и гексамер [211].

Диоксид углерода (см. гл. 32). Подробно изучено восстановительное сочетание CO_2 до оксалата; сообщалось (без достаточных оснований) об образовании яблочной кислоты, однако в дальнейшем этот факт подтвердился.

Использование CO_2 как электрофила для улавливания электрохимически генерируемых анионных частиц — удобный способ получения карбоксилатов, для образования которых на основании спектроэлектрохимических данных [212] предложен *ECE*-механизм.

Дисульфид углерода. Восстановление CS_2 в ДМФА, содержащем Bu_4NBr, с последующим взаимодействием с метилиодидом дает соединение (**33**) [213]. Первоначально предложенный механизм этой реакции [213] был впоследствии проверен и уточнен [214—216].



(**33**)

Диоксид серы. Восстановление SO_2 приводит к очень реакционноспособным анион-радикалам, которые могут димеризоваться или, взаимодействуя с органическими субстратами, давать полимеры, образующие на электроде изолирующие пленки. Однако реакционная способность уменьшается при образовании комплекса $SO_2^{\cdot-} \cdot xSO_2$. Этот комплекс в ацетонитриле или ДМФА, содержащем Et_4NBr, реагирует с аллил- или бензилгалогенидами или аналогичными активированными галогенорга-

ческими соединениями образуя с хорошим выходом сульфены, вероятно, по уравнению (20.90) [217].

$$SO_2^{-\cdot} + RX \xrightarrow[-X^-]{} RSO_2\cdot \xrightarrow[-SO_2]{+SO_2^{-\cdot}} RSO_2^- \xrightarrow[-X^-]{+RX} RSO_2R \quad (20.90)$$

В присутствии 5,6-ди(бромметилен)циклогексадиена-1,3 образуется соответствующий сультин, который действием силикагеля в этаноле превращают в циклический сульфон. По реакции (20.90) можно получать несимметричные сульфоны RSO_2R'.

Кислород. Реакция электрогенерируемого анион-радикала $O_2^{-\cdot}$ с RX, приводящая к диалкилпероксидам, обсуждается в гл. 26.

Библиографический список

1. F. Beck, Angew. Chem., Int. Ed. Eng., *11*, 760 (1972); M. M. Baizer and J. P. Petrovich, in *Progress in Physical Organic Chemistry* (A. Streitwieser and R. W. Taft, eds.), Vol. 7, Wiley-Interscience, 1970, pp. 189—227.
2. P. Zuman, J. Polarogr. Soc., *13*, 53 (1967).
3. (а) C. P. Andrieux, L. Nadjo, and J.-M. Saveant, J. Electroanal. Chem., *32*, 199 (1970); (б) W. V. Childs, J. T. Maloy, C. P. Keszthelyi, and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *118*, 874 (1971); (в) V. J. Puglisi and A. J. Bard, ibid., *119*, 829 (1971); (г) L. Nadjo and J.-M. Saveant, J. Electroanal. Chem., *44*, 127 (1973); (д) V. J. Puglisi and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *120*, 748 (1973); (е) E. Lamy, L. Nadjo, and J.-M. Saveant, J. Electroanal. Chem., *42*, 189 (1973); (ж) C. P. Andrieux, L. Nadjo, and J.-M. Saveant, ibid., *42*, 223 (1973); (з) J. W. Haves, I. Rusic, D. E. Smith, A. L. Booman, and J. R. Delmastro, ibid., *51*, 269 (1974); (и) S. C. Rifkin and D. H. Evans, J. Electrochem. Soc., *121*, 769 (1974); (к) I. B. Goldberg, D. Boyd, R. Hirasawa, and A. J. Bard, J. Phys. Chem., *78*, 295 (1974); (л) L. A. Avaca and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc.. Perkin Trans. 2, 161 (1975); (м) I. Vartires, W. H. Smith, and A. J. Bard, J. Electrochem. Sec., *122*, 894 (1975); (н) R. D. Grypa and J. T. Maloy, ibid., *122*, 509 (1975); (о) M. J. Hazelrigg, Jr., and A. J. Bard, ibid., *122*, 211 (1975); (п) L. Nadjo and J.-M. Saveant, J. Electroanal. Chem., *73*, 163 (1976); (р) J.-M. Nigrette and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *123*, 1303 (1976); (с) L-S. R. Yeh and A. J. Bard, ibid., *124*, 189 (1977); (т) C. P. Andrieux, D. J. Brown, and J.-M. Saveant, Nouv. J. Chim., *1*, 157 (1977)
4. P. J. Elving, Can J. Chem., *55*, 3392 (1977).
5. S. Wawzonek, E. W. Blaha. R. Berkey, and M. E. Runner, J. Electrochem. Soc., *102*, 235 (1955); S. Wawzonek and J. W. Fan, J. Am. Chem. Soc., *68*, 2541 (1946).
6. См., например: M. Levy and M. Szwarc, ibid., *82*, 521 (1960).
7. A. Vrancken, J. Smid, and M. Szwarc. Trans. Faraday Soc., *58*, 2036 (1962); N. M. Berger, J. J. K. Boulton, B. W. Brooks, and M. J. Evans, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 8 (1967); R. L. Williams and D. H. Richards. ibid., 414 (1967).

7a G. Feroci and S. Roffia, J. Electroanal. Chem., *81*, 387 (1977).

8. J. W. Loveland, U. S. Pat. 3,032,489 (1962); Chem. Abstr., *57*, 4470 (1962).
9. S. Gambino and G. Silvestri, Tetrahedron Lett., 3025 (1973).
10. J. F. Garst, Acc. Chem. Res., *4*, 400 (1971); J. F. Garst, J. F. Pacifici, V. D. Singleton, M. F. Ezzel, and J. I. Morris, J. Am. Chem. Soc., *97*, 5242 (1975); S. Bank and S. P. Thomas, J. Org. Chem., *42*, 2858 (1977); K. Schreiner, H. Oehling, H. E. Zieger, and I. Ingres, J. Am. Chem. Soc., *99*, 2638 (1977); S. Bank and D. A. Juckett. ibid., *98*, 7742 (1976).
11. H. Lung, Denki Kagaku, *45*, 2 (1977); Acta Chem. Scand., *B31*, 424 (1977).
12. E. Hobolth and H. Lund, ibid., *B31*, 395 (1977).
13. P. E. Hansen, A. Berg, and H. Lund, ibid., *B30*, 267 (1976).
14. E. D. Bergmann, D. Ginsburg, and R. Pappo, *Organic Reactions*, Vol. 10, Wiley, New York, 1959, p. 242.
15. M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 1348 (1965).
16. M. Tokuda, T. Taguchi, O. Nishio, and M. Itoh, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 606 (1976).
17. (а) J. Simonet, M. A. Michel, and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B29*, 489 (1975); (б) J. Simonet, M. A. Michel, and H. Lund, ibid., *B28*, 901 (1974); (в) C. Degrand and H. Lund, ibid., *B31*, 593 (1977); (г) H. Lund and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *65*, 205 (1975); (д) H. Lund, Denki Kagaku, *45*, 2 (1977); (е) J. F. Garst, R. D. Roberts, and S. A. Picifici, J. Am. Chem. Soc., *99*, 5528 (1977); J. G. Smith and D. J. Mitchell, ibid., *99*, 5045 (1977).
18. См., например: K. J. Houser, D. E. Bartak, and M. D. Hawley, ibid., *95*, 6033 (1973); R. F. Nelson, A. K. Carpenter, and E. T. Seo, J. Electrochem. Soc., *120*, 206 (1973).
19. C. M. Pak and W. M. Gulick, Jr., Electrochim. Acta, *18*, 1025 (1973).
20. R. Dietz and M. E. Peover, J. Appl. Electrochem., *3*, 143 (1973).
21. R. Dieta, G. Biolchini, and W. M. Mattews, Anal. Chem., *46*, 167 (1974).
22. F. M. Triebe, K. J. Borhani, and M. D. Hawley, J. Electroanal. Chem., *107*, 375 (1980).
23. R. D. Rieke and P. M. Hundnall, J. Am. Chem. Soc., *95*, 2646 (1973).
24. L. Rampazzo, A. Inesi, and R. M. Bettolo, J. Electroanal. Chem., *83*, 341 (1977).
25. M. R. Rifi, Tetrahedron Lett., 1043 (1969); Coll. Czech. Chem. Commun., *36*, 932 (1971).
26. A. J. Fry and W. E. Britton, J. Org. Chem., *38*, 4016 (1973); K. B. Wiberg and G. A. Elping, Tetrahedron Lett., 1119 (1974).
27. H. Doupeux and J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1219 (1972).,
28. K. B. Wiberg, G. A. Epling, and M. Jason, J. Am. Chem. Soc., **96**, 912 (1974).
29. A. J. Fry and R. G. Reed, ibid., **94**, 8475 (1972).
30. J. Grimshaw and J. T.-Grimshaw, Tetrahedron Lett., 2601 (1975).
31. J. Grimshaw, R. J. Haslett, and J. T.-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 2448 (1977); J. Grimshaw and D. Mannus, ibid., 2456 (1977).
32. J. Grimshaw and J. T.-Grimshaw, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 215 (1975); Tetrahedron Lett., 995 (1974).
33. R. Gottlieb and J. L. Neumeyer, 175th Meet., Am. Chem. Soc., Anaheim, Calif., Mar. 13—17, 1978, Abstr. 111; J. Am. Chem. Soc., *98*, 7108 (1976).
34. L. L. Miller, F. R. Stermitz, and J. R. Falck, ibid., *95*, 2651 (1973); *97*, 2922 (1975); S. M. Kupchan, V. Kameswaran, J. T. Lynn, D. K. Williams, and A. J. Liepa, ibid., *97*, 5622 (1975).
35. W. M. Moore and D. G. Peters, Tetrahedron Lett., 453 (1972); G. W. McNamee, Diss. Abstr. Int. B, *37*, 3917 (1976).
36. W. M. Moore, A. Salajegeh, and D. G. Peters, J. Am. Chem. Soc., *97*, 4954 (1975).
37. M. M. Baizer and J. L. Chruma, J. Org. Chem., *37*, 1951 (1972).
38. M. M. Baizer and J. H. Wagenknecht, U. S. Pat. 3,764,492 (Oct. 9, 1973).
39. N. Yamashina and H. Miura, Jpn. Kokai 75—151,122 (June 11, 1976); Chem. Abstr., *88*, 169669 (1978).
40. F. Karrenbrock and H. J. Schäfer, Tetrahedron Lett., 1521 (1978).
41. F. Karrenbrock, H. J. Schäfer, and I. Langer, Tetrahedron Lett, 2915 (1979).
42. T. Shono, I. Nishiguchi, and H. Ohmizu, Chem. Lett., (Tokyo), 1021 (1977).
43. J. G. Gourcy, G. Jimenét, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *277*, 1079 (1973).
44. (а) J. Pinson and J.-M. Savéant, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 833 (1974); (б) W. J. M. van Tilborg, C. J. Smit, and J. J. Scheele, Tetra-

hedron Lett., 2113 (1977); (в) J. Pinson and J.-M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., *100*, 1506 (1978); (г) J. F. Bunnett, Acc. Chem. Res., *5*, 139 (1975).
45. Сосонкин И. М., Полынникова Т. К., Каминский А. Я., Гитис С. С., Домарев А. Н.//*Новости электрохимии органических соединений.* Тез. докл. VIII Всес. совещ. по электрохимии органических соединений. Рига: «Зинатне», 1973. С. 191.
46. D. Bérubé J Caze, F. M. Kimmerie, and J. Lessard, Can. J. Chem., *53*, 3060 (1975).
47. T. Fuchigama, T. Nonaka, and K. Iwata, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 951 (1976).
48. T. Fichigama and T. Nonaka, Chem. Lett. (Tokyo), 1087 (1977).
49. Солдатов Б. Г., Ковсман Е. П., Фрейдлин Г. Н. и др. А. с. № 533590 СССР, 25 ноября 1974. С 07 С 107/06. Способ получения 4,4′-азобензолдикарбоновой кислоты. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. 1976. № 40. С. 62.
50. J. Hlavaty, J. Volke, and O. Manousek, J. Electroanal. Chem., *61*, 219 (1975).
51. R. Hazard and A. Tallec, Bull. Soc. Chim Fr., 679 (1975).
52. D. Bernard, Y. Mugnier, G. Tainturier, and E. Laviron, ibid., 2364 (1976).
53. J. H. Wagenknecht, J. Org. Chem., *42*, 1836 (1977).
54. L. H. Klemm, P. E. Iversen, and H. Lund. Acta Chem. Scand., *B28*, 593 (1974).
55. R. D. Rieke, C. K. White, and C. M. Millren, J. Am. Chem. Soc., *98*, 6872 (1976).
56. A. D. Monvernay, J.-E. Dubois, and P. Clause. J. Electroanal. Chem., *81*, 377 (1977).
57. M. M. Baizer and J. P. Petrovich, in *Progress in Physical Organic Chemisty* (A. Streitwieser and R. W. Taft, eds.), Vol. 7, Wiley-Interscience, New York, 1970, pp. 189—227.
58. S. Swann, Jr., in *Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger, ed.), Vol. 2, Interscience, New York, 1956, pp. 495—496; Аллен М. *Электродные процессы в органической химии*: Пер. с англ. Л.: Госхимиздат. 1961. 180 с.
59. (а) J. Armand and L. Boulares, Can. J. Chem., *54*, 1197 (1976); (б) T. Nonaka, A. Udagawa, and K. Odo, Chem. Lett. (Tokyo), 1261 (1975); (в) F. Ammer, C. P. Andrieux, and J.-M. Sivéant, J. Electroanal. Chem., *53*, 407 (1974).
60. B. M. Davis, P. H. Gore, K. A. K. Lott, and E. L. Short, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 58 (1981).
61. Хмельницкая Е. Ю., Воронцов Г. Н., Романова К. А. и др.//Ж. общ. хим. 1979. Т. 49. С. 1859.; Chem. Abstr., *91*, 183827w (1979).
62. A. J. Klein, Dissert. Abstr. Int. B., *40*, 1674 (1979).
63. D. W. Sopher and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1087 (1979).
64. (а) Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. общ. хим., 1973. Т. 43. С. 2792; (б) Ж. орг. хим. 1975. Т. 11. С. 2010.
65. (а) T. T. Sugano, B. P. Schenker, J. A. Walburg, and N. Shuster, U. S. Pat. 3,992,269 (Nov. 16, 1976); Chem. Abstr., *86*, 23591h (1977); Belg. Pat. 847,782 (Apr. 29, 1977); (б) H. Nohe, F. Beck, W. Dietmar, and E. J. Schier, Ger. Offen. 2,345,461 (Mar. 27, 1975); Chem. Abstr., *83*, 9181f (1975); (в) H. Kita, S. Ishikura, and A. Katayama, Electrochim Acta, *20*, 441 (1975).
66. H. Hohe and F. Beck, Ger. Offen. 2,343,054 (Feb. 6, 1975); Chem. Abstr., *84*, 1049s (1976).
67. W. J. M. van Tilborg and C. J. Smith, Tetrahedron Lett., 3651 (1977).
68. E. Hori, Y. Takiguchi, and N. Urabe, Denki Kagaku, *40*, 455 (1972); Chem. Abstr., *77*, 139215g (1972).
69. Крюкова Е. В., Томилов А. П.//Ж. прикл. хим. 1972. Т. 45. С. 861.
70. (а) E. J. Rudd and B. E. Conway, Trans. Faraday Soc., *67*, 440 (1971); (б) A. Bewick and D. J. Brown, J. Chem. Soc., Perkin Trans 2, 1977 (1977)

71. F. Ammar, L. Nadjo, and J.-M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *48*, 116 (1973).
72. Некрасов Л. Н., Выходцева Л. Н., Коротков А. П. и др.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 735.
73. Гультяй В. П., Коротаева Л. М., Мендкович А. С. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 834; Chem. Abstr., *94*, 216563x (1981).
74. W. J. M. van Tilborg and C. J. Smit, Recl. Trav. Chim Pays-Bas, *97*, 89 (1978) и приведенные там ссылки.
75. (а) D. J. Brown and L. Horner, Justus Liebigs Ann. Chem., 77 (1977); (б) Титова И. А., Левинсон И. М., Майрановский В. Г. и др.//Электрохимия. 1973. Т. 9. С. 424; (в) J. Kopilov, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *99*, 3450 (1977); (г) D. Seebach, H. A. Oei, and H. Daum, Chem. Ber., *110*, 2316 (1977).
76. D. F. Tomkins and J. H. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., *125*, 372 (1978).
77. J. F. Rusling and P. Zuman, J. Org. Chem., *46*, 1906 (1981).
78. K. Sugino and T. Nonaka, Electrochim. Acta, *13*, 613 (1968); J. Electrochem. Soc., *116*, 615 (1969); T. Nonaka and K. Sugino, Denki Kagaku, *38*, 105 (1970); T. Nonaka and T. Sekine, ibid., *39*, 29 (1971); T. Nonaka, T. Sekine, K. Odo, and K. Sugino, Electrochim. Acta, *22*, 271 (1977); M. Ferles, M. Vanka, and A. Silhánková, Coll. Czech. Chem. Commun., *34*, 2108 (1969); A. P. Tomilov, B. L. Klyuev, V. D. Nechepurnoi, and N. Sh. Fuks, Sov. Electrochem., *9*, 505 (1973).
79. T. Nonaka and K. Odo, Denki Kagaku, *40*, 66 (1972).
80. T. Nonaka and K. Odo, ibid., *40*, 665 (1972); T. Nonaka, A. Omura T. Fuchigami, and K. Odo, Chem. Abstr., *87*, 30999w (1977).
81. T. Nonaka, N. Yui, and K. Odo, Denki Kagaku, **42**, 160 (1974); Chem. Abstr., *81*, 25592e (1974).
82. M. Itoh, T. Taguchi, V. V. Chung, M. Takuda, and A Suzuki, J. Org. Chem., *37*, 2357 (1972).
83. Макарочкина С. М., Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1974. Т. 44. С. 2523; (б) A. Fröling, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *44*, 2523 (1974); A. Fröling, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *93*, 47 (1974); (в) M. M Baizer and J. L. Chruma, J. Electrochem. Soc., *118*, 450 (1971).
84. (а) T. Shono and M. Mitani, Nippon Kagaku Kaishi, 975 (1973); Chem. Abstr., **79**, 37985g (1975); (б) M. Nicolas and R. Pallaud, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *265*, 1044 (1967); (в) M. Nicolas and R. Pallaud, ibid., *276*, 1834 (1968).
85. Томилов А. П., Клюев Б. Л.//Ж. общ. хим. 1969. Т. 39. С. 450; Chem. Abstr., *70*, 129479e (1969).
86. (а) M. Rakoutz, Fr. Pat. 2,138,463 (eb. 9, 1973); (б) F. Liska, M. Nemec, and V. Dedek, Collect. Czech. Commun., *39*, 580 (1974).
87. M. Seko, A. Yontanza, Y. Takahashi, F. Yamomoto, K. Harada, and S. Matsumoto, Jpn. Kokai 74—20, 298 (May 23, 1974); Chem. Abstr., 82, 139427f (1975); Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. орг. хим. 1975. Т. 11. С. 1344; Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д. и др. А с. № 497927 СССР, 15 мая 1974. С 07 с 121/02. С 07 с 121/34. Способ получения γ-оксинитрилов нормального строения. Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. 1974, № 18, с. 56; Chem. Abstr., *81*, 49194h (1974).
88. T. Nonaka and K. Oda, Denki Kagaku, *41*, 662 (1973). Chem. Abstr., *80*, 81752y (1974).
89. Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. орг. хим. 1975. Т. 11. С. 1984.
90. O. R. Brown and K. Lister, Discuss. Faraday Soc., No 45, 106 (1968).
91. A. Yamura, T. Sekine, and K. Sugino, J. Electrochem. Soc. Jpn., *34*, 110 (1966).
92. J. M. Nelson and A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., *46*, 2256 (1924).
93. Аскеров Н. Л., Мехтиев С. И., Мамедова В. М. и др.//Ж. прикл. хим. 1978. Т. 51. С. 1173; Chem. Abstr., *89*, 97047u (1978); Азерб. хим. журн. 1978. С. 121; Chem. Abstr., *89*, 214869 (1978).

94. Аскеров Н. Л., Мехтиев С. И., Мамедова В. М. и др.//Азерб. хим. журн. 1978. С. 10, Chem. Abstr., *90*, 22280b (1979).
95. Аскеров Н. Л., Мехтиев С. И., Мамедова В. М. и др.//Ж. общ. хим. 1978. Т. 48. С. 863; Chem. Abstr., *89*, 23742v (1978).
96. T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami, and H. Sugiyama, Tetrahedron Lett., 5029 (1981).
97. S. Wawzonek and A. Gundersen, J. Electrochem. Soc., *107*, 537 (1960).
98. E. M. Abbot and A. J. Bellamy, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 254 (1978).
99. T. Shono, H. Ohmizu, and S. Kawakami, ibid., 4091 (1979).
100. R. A. Misra and A. K. Yadav, Electrochim. Acta, *25*, 1221 (1980).
101. Глезер В. Т., Страдынь Я. П., Дрегерис Я. Я.//Ж. орг. хим. 1979. Т. 15. С. 1776; Chem. Abstr., *91*, 183934d (1979).
102. A. J. Klein and D. H. Evans, J. Org. Chem., *42*, 2560 (1977).
103. M. V. D. Bhatti and O. R. Brown, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, *71*, 106 (1975).
104. J. Wiemann and M. L. Bouguera, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *265*, 751 (1967).
105. M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 1348 (1965).
106. C. L. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., *75*, 353 (1939).
107. C. L. Wilson and K. B. Wilson, ibid., *84*, 153 (1943); E. P. Goodings and C. L. Wilson, ibid., *88*, 77 (1945).
108. S. Wawzonek, A. R. Zigman, and G. R. Hansen, J. Electrochem. Soc., *117*, 1351 (1970).
109. Кнуняиц И. Л., Вязанкин Н. С.//Изв. АН СССР. ОХН. 1957. Т. 2. С. 238.
110. См., например: Y. Arad, M. Levi, and D. Volfsi, Fr. Pat. 1,553,195 (Jan. 10, 1969); Chem. Abstr., *72*, 42853x (1970); см. также обзор: C. Van Eygen, A. Hendrikx, J. Ramioulle, J. Walravens, and A. Verheyden, Chim. Ind. (Genie Chim.), *104*, 71 (1971).
111. См., например: W. J. Linn et al. (duPont), Fr. Pat. 1,572,892 (June 27, 1969); Chem. Abstr., *72*, 66427n (1970); G. Agnes et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1968, 1515A; ICI, U. S. Pat. 3,641,106 (Feb. 8, 1972); duPont, U. S. Pat. 3,655,724 (Apr. 11, 1972); T. Sato (Mitsubishi), Jpn. Kokai 73—96,518 (Dec. 10, 1973); Chem. Abstr.. *80*, 95302p (1974); P. F. Todd (ICI), Ger. Offen. 2,446,641 (Apr. 3, 1975); Chem. Abstr., *83*, 276390r (1975); W. Strohmeier and A. Kaiser, J. Organomet. Chem. *114*, 273 (1976); SOHIO, Belg. Pat. 861,222 (Nov. 26, 1976); D. Wright (ICI), Ger. Offen. 2,721,808 (Dec. 8, 1977); Chem. Abstr., *88*, 50326y (1978).
112. См., например: (а) M. M. Baizer, Tetrahedron Lett., 973 (1963); (б) M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *111*, 215 (1964); (в) M. M. Baizer and J. D. Anderson, ibid., *111*, 223 (1964); (г) M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 3138 (1965); (д) J. P. Petrovich, J. D. Anderson, and M. M. Baizer, ibid., *31*, 3897 (1966); (е) M. M. Baizer et al., Electrochim. Acta, *12*, 1377 (1967); (ж) M. M. Baizer. J. P. Petrovich, and D. A. Tyssee, J. Electorchem. Soc., *117*, 173 (1970); (з) U. S. Pats, 3,193,475—3,193,510 (July 6, 1965 and others); (и) J. Andersson and L. Eberson, Nouv. J. Chim., *1*, 413 (1977); (к) J. Andersson and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 565 (1976); (л) Брагo И. Н., Каабак Л. В., Томилов А. П.//Ж. прикл. хим. 1969. Т. 42. С. 1194; (м) M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 1357 (1965); (н) J. D. Anderson. M. M. Baizer, and E. J. Prill, ibid., *30*, 1645 (1965); (о) см. сс. [90]; (п) J. Andersson, L. Eberson, and C. Svensson, Acta Chem. Scand., *B32*, 234 (1978); (р) B. Terem and J. H. P. Uyley, Electrochim. Acta, *24*, 1181 (1979).
113. G. C. Jones and T. H. Ledford, Tetrahedron Lett., 615 (1967) (описано α- и β-сочетание метакрилонитрила).
114. Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К., Томилов А. П.//Ж. орг. хим. 1968. Т. 4. С. 208.
115. J. Wiemann and M. L. Bouguerra, Ann. Chim. (Paris), *2*, 35 (1967).
116. M. M. Baizer, J. Org. Chem., 29, 1670 (1964); Макарочкина С. М., Томилов А. П.//Ж. общ. хим. 1970. Т. 40. С. 676; Chem Abstr., *73*, 41210u (1970); K. Sugino, K. Shirai, and T. Nonaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., *37*, 1895 (1964).
117. By Li: D. H. Richards, N. F. Scilly, F. J. Williams, Chem. Ind,, 1298 (1970).
118. J. P. Petrovich, M. M. Baizer, and M. R. Ort, J. Electrochem. Soc., *116*, 749 (1969); T. Hirai, I. Tari, and H. Yamagishima, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 78—101,311 (Sept. 4, 1978); Chem. Abstr., *90*, 5921u (1979).
119. P. H. Zoutendam and P. T. Kissinger, J. Org. Chem., *44*, 758 (1979).
120. (а) M. R. Ort and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *31*, 1646 (1966); (б) M. M. Baizer, U. S. Pat. 3,390,066 (June 25, 1968); (в) J.-Y. Pape and J. Simoner, Electrochim. Acta, *23*, 445 (1978).
121. M. M. Baizer, J. L. Chruma, and D. A. White, Tetrahedron Lett., 5209 (1973).
122. L. H. Klemm and D. R. Olson, J. Org. Chem., *38*, 3390 (1973).
123. G. LeGuillanton, M. Cariou, and A. Lebouc. Bull. Soc. Chim. Fr., 2980 (1974); G. LeGuillanton and M. Cariou, Electrochim. Acta, *22*, 619 (1977).
124. (а) L. Nadjo and J.-M. Savéant J. Electroanal. Chem., *73*, 163 (1976); (б) C. P. Andrieux, D. J. Brown, and J.-M. Savéant, Nouv. J. Chem., *1*, 157 (1976).
125. Томилов А. П., Клюев Б. Л., Нечепурной В. Д.//Ж. орг. хим. 1975. Т. 11. С. 1329.
126. K. Sugino and T. Nonaka, Electrochim. Acta, *13*, 613 (1968); J. Electrochem. Soc., *116*, 615 (1969); T. Nonaka and K. Sugino, Denki Kagaku, *38*, 105 (1970); M. M. Baizer and J. L. Chruma, J. Electrochem. Soc., *118*, 450 (1971); T. Nonaka and T. Sekine, Denki Kagaku, *39*, 29 (1971).
127. D. A. Tyssee and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *39*, 2819 (1974).
128. T. Shono, I. Nishiguchi, and H. Ohmizu, J. Am. Chem. Soc., *99*, 7396 (1977); H. Lund and C. Degrand, Tetrahedron Lett., 3593 (1977).
129. C. Degrand and H. Lund, Nouv. J. Chim., *1*, 35 (1977).
130. J. H. Wagenknecht and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *31*, 3885 (1966).
131. M. M. Baizer and J. L. Chruma, ibid., *37*, 1951 (1972).
132. E. Lamy, L. Nadjo, and J.-M. Savéant, Nouv. J. Chim., 21 (1979).
133. D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, and J. L. Chruma, Tetrahedron Lett., 4809 (1972); D. A. Tyssee and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *39*, 2819, 2823 (1974); D. A. Tyssee. U. S. Pat. 3,945,896 (1976).
134. Томилов А. П., Каабак Л. В.//Ж. общ. хим. 1963. Т. 33. С. 867.
135. См. ссылку [112л], а также: I. N. Brago, L. V. Kaabak, and A. P. Tomilov, Chem. Abstr., *67*, 104513a (1967).
136. D. W. Grisley, Jr., and M. M. Baizer, неопубликованные данные.
137. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Варшавский С. Л.//Ж. общ. хим. 1965. Т. 35. С. 391.
138. W. Kern and H. Ouast, Makromol. Chem., *10*, 202 (1953).
139. F. Beck, Chem.-Ing.-Tech., *37*, 607 (1956); T. Asahara, M. Seno, and T. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn., *42*, 1316 (1969).
140. S. Wawzonek, A. R. Zigman, and G. R. Hansen, J. Electrochem. Soc., *117*, 1351 (1970).
141. (а) I. E. Gillet, ibid., *40*, 573 (1968); Томилов А. П., Крюкова Е. В., Климов В. А. и др.//Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1501.
142. Томилов А. П., Климов В. А., Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 2324; F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *72*, 379 (1968).
143. Y. Arad, M. Levy, I. R. Miller, and D. Vofsi, J. Electrochem. Soc., *114*, 899 (1967).
144. M. M. Baizer and J. P. Petrovich, ibid., *114*, 1023 (1967).
145. См., например: Asahi Co. Fr. Pat. 1,533,472 (July 19, 1968); Chem. Abstr., *71*, 21705q (1969); Fr. Pat. 1,531,738 (July 5, 1968); Chem. Abstr., *71*, 21709u (1969).
146. Фектистов Л. Г., Томилов А. П., Севастьянова И. Г.//Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 1300.
147. M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 1351 (1965) и приведенные там ссылки.
148. C. Takagi and K. Ubukata, Chem. Abstr., *69*, 66798x (1968).

149. K. Höfelmann, R. Sattelmeyer, and K. Hamann, Makromol. Chem., *112*, 300 (1968).
150. S. M. McElvain, Org. React., *4*, 256 (1948).
151. J. P. Petrovich and M. M. Baizer, неопубликованные данные.
152. S. Lazarov, A. Trifonov, and T. Vitanov, Z. Phys. Chem. (Leipzig), *3—4*, 221 (1964).
153. M. Figeys and H. P Figeys, Tetrahedron, *24*, 1097 (1968).
154. W. V. Childs. J. T. Maloy, C. P. Keszthelyi, and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *118*, 874 (1974).
155. (а) V. J. Puglisi and A. J. Bard, ibid., *119*, 829 (1972); 120, 748 (1973); (б) L.-S. R. Yeh and A. J. Bard, ibid., *124*, 255 (1977).
156. I. B. Golgberg, D. Boyd, R. Hirasawa. and A. J. Bard. J. Phys. Chem., *78*, 295 (1974).
157. E. Lamy, L. Nadjo, and J.-M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *42*, 189 (1973); *50*, 341 (1974).
158. R. D. Grypa and J. T. Maloy, J. Electrochem. Soc., *122*, 509 (1975).
159. L. Nadjo. J.-M. Savéant, and D. Tessier, J. Electroanal. Chem., *64*, 143 (1975).
160. I. G. Binev and I. N. Juchnovski, J. Organomet. Chem., *141*, 123 (1977).
161. I. Vartires, W. H. Smith, and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *122*, 891 (1975).
162. T. Chiba, Y. Takata, and A. Suzuki, Chem. Lett. (Tokyo). 1241 (1974).
163. M. J. Hazelrigg, Jr., and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., *122*, 211 (1975).
164. M. D. Ryan and D. H. Evans, ibid., *121*, 881 (1974).
165. K. Höfelmann, R. Sattelmeyer, and K. Hamann, Makromol. Chem., *130*, 221 (1969).
166. M. Bargain, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *255*, 130, 1948 (1962).
167. Смирнов Ю. Д., Смирнов С. К., Томилов А. П.//Ж. орг. хим. 1974. Т. 10. С. 1597.
168. L. A. Avaca and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 161 (1975).
169. M. Tokuda and O. Nishio. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 188 (1980).
170. (а) S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, J. Am. Chem. Soc., *82*, 1582 (1960); (б) S. D. Ross et al., ibid., *92*, 6003 (1970); (в) A. Monvernay and P. C. Lacaze, Bull. Soc. Chim. Fr., 4206 (1970); (г) J.-E. Dubois. A. Monvernay, and P. C. Lacaze, Electrochim. Acta, *15*, 315 (1970); (д) A. Monvernay-Desbène, Y. Robillard, P. C. Lacaze, and J.-E. Dubois, Bull. Soc. Chim. Fr., 548 (1975); (е) D. A. Tyssee and M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *118*, 1420 (1971); (ж) R. N. Gedye, Y. N. Sadana, and R. Eng, J. Org. Chem., *45*, 3721 (1980).
171. J.-M. Savéant and S. K. Binh, ibid., **42**, 1242 (1977).
172. R. A. Wessling and W. S. Settineri, U. S. Pat. 3,480,537 (Nov. 25, 1969); Chem. Abstr., *72*, 66593p (1970).
173. S. Sato, J. Nakaya, and E. Imoto, Denki Kagaku, *40*, 708 (1972); Rev. Polarogr. (Jpn.), *18*, 29 (1972).
174. K. S. V. Santhanam and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *95*, 5482 (1973).
175. M. Naarova and J. Volke, Collect. Czech. Chem. Commun., *38*, 2670 (1973).
176. Полиевктов М. К., Шейнкман А. К., Морозова Л. Н.//Хим. гетероцикл. соед. 1973. Т. 3. С. 1067.
177. S. Kato, J. Nakaya, and E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., *44*, 1928 (1971).
178. L. Rouiller and E. Laviron, Electrochim. Acta, *22*, 669 (1977).
179. P Pflegel and G. Wagner, Pharmazie. *27*, 24 (1972).
180. B Czochralska and D. Shugar, Biochim. Biophys. Acta., *281*, 1 (1972).
181. R W. Johnson, T. Widlanski, and R. Breslow, Tetrahedron Lett., 4685 (1976); R. Breslow and R. F. Drury, J. Am. Chem. Soc., *96*, 4702 (1974).
182. См., например: M. Feries, M. Lebl, P. Stern, and P. Trška, Collect. Czech Chem. Commun., *40*, 2183; T. Nonaka and K. Sugino, Denki Kagaku, *38*, 105 (1970).
183. См., например: R. Gottlieb and J. L. Neumeyer, J. Am. Chem. Soc., *98*, 7108 (1976).
184. C. P. Andrieux and J.-M. Savéant, Bull. Soc. Chim. Fr., 4671 (1968).

185. T. Shono, Y. Usui, T. Mizutani, and H. Hamaguchi, Tetrahedron Lett., *21*, 3073 (1980).
186. F. Pragst, Electrochim. Acta., *21*, 497 (1976).
187. F. Pragst and U. Seydewitz. J. Prakt. Chem., *319*, 952 (1977).
188. M. M. Baizer, J. D. Anderson, J. H. Wagenknecht, M. R. Ort, and J. P. Petrovich, Electrochim. Acta, *12*, 1377 (1967); M. M. Baizer, U. S. Pat. 3,438,877 (Apr. 15, 1969).
189. T. Troll and M. M. Baizer, Electrochim. Acta, *20*, 33 (1975).
190. R. C. Hallcher and M. M. Baizer, Justus Liebigs Ann. Chem., 737 (1977).
191. T. Troll and W. Elbe, Electrochim. Acta, *22*, 615 (1977).
192. (а) L. Horner and D. H. Skaletz, Tetrahedron Lett., 1103 (1970); (б) Justus Liebigs Ann. Chem., 1365 (1977); (в) ibid., 1210 (1975).
193. J. G. Smith and I. Ho, J. Org. Chem., *38*, 2776 (1973); о влиянии краун-эфиров на неэлектрохимическую восстановительную димеризацию оснований Шиффа см.: J. G. Smith and Y.-I. Chun, Tetrahedron Lett., 413 (1978).
194. M. M. Baizer, U. S. Pat. 3,410,769 (Nov. 12 1968).
195. N. L. Weinberg, A. K. Hoffmann, and T. B. Reddy, Tetrahedron Lett., 2271 (1971).
196. T. Isakawa and K. Harada, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 338 (1974); J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1730 (1977).
197. Ube Industries Ltd., Jpn. Kokai Tokkyo Koho 80—119, 185 (Sept. 12, 1980); Chem. Abstr., *93*, 212419p (1980); S. Kato, ibid., *93*, 176055j (1980).
198. C. Degrand, C. Grosdemouge, and P.-L. Compagnon, Tetrahedron Lett., 3023 (1978).
199. J. Kopilov, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *99*, 3450 (1977).
200. H. Satonaka, Z. Saito, and T. Shimura, Bull. Chem. Soc. Jpn., *46*, 2892 (1973).
201. P. Foulatier, J.-P. Salaun, and C. Caullet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *279*, 679 (1974).
202. E. Hengge and G. Litscher, Angew. Chem. Int., *15*, 370 (1976).
203. R. E. Dessy, W. Kitching, and T. Chivers, J. Am. Chem. Soc., *88*, 453 (1966).
204. H. Matschiner, A. Tzschach, and R. Matuschke, E. Ger. Pat. 86,394 (dec. 12, 1973); Chem. Abstr., *77*, 140281g (1972).
205. R. J. P. Corriu, F. Dabosi, and M. Martineau, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 457 (1979).
206. T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu, and M. Mitani, J. Am. Chem. Soc., *100*, 545 (1978).
207. M. Julia, Acc. Chem. Res., *4*, 386 (1971).
208. T. Shono, I. Nishiguchi, and H. Omizu, Chem. Lett. (Tokyo), 1233 (1976).
209. L. Horner and H. Hoenl, Justus Liebigs Ann. Chem., 2036 (1977).
210. G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Spadaro, and L. Palmisano, Electrochim. Acta, *23*, 413 (1978).
211. G. Bockmair and H. P. Fritz, Z. Naturforsch., *30b*, 330 (1975).
212. A. W. B. Ayimer-Kelly, A. Bewick, P. R. Cantrell, and A. M. Tuxford, Faraday Discuss. Chem. Soc., *56*, 96 (1973).
213. S. Wawzonek and S. M. Heilman, J. Org. Chem., *39*, 511 (1974).
214. P. R. Moses and J. R. Chambers, J. Am. Chem. Soc., *96*, 945 (1974); P. Jeroschewski, Z. Chem., *18*, 27 (1978); G. Bontempelli, F. Magno, G.-A. Mazzocchin, and R. Seeber, J. Electroanal. Chem., *63*, 231 (1975).
215. M. F. Hurley and J. Q. Chambers, J. Org. Chem., *46*, 775 (1981).
216. P. Jeroschewski, Z Chem., *21*, 412 (1981); H. Lund, E. Hoyer, and R. G. Hazell, Acta Chem. Scand., *B36*, 207 (1982).
217. D. Knittel and B. Kastening, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 833 (1973); D. Knittel and B. Kastening, J. Appl. Electrochem., *3*. 291 (1973); B. Kastening and D. Knittel, Ger. Offen. 2,500,727 (July 15, 1976). Chem. Abstr., *85*, P94060z (1976).

ГЛАВА 21. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ СОЧЕТАНИЕ

Я. Андерсон, Дж. Стоккер

Наиболее известной реакцией окислительного сочетания является синтез Кольбе; эта реакция детально обсуждается в гл. 14.

Реакции сочетания обычно рассматривают как взаимодействие свободных или адсорбированных радикалов, которое происходит на поверхности электрода или вблизи него. В нем могут участвовать как нейтральные радикалы, так и катион-радикалы; это зависит от природы исходного соединения и среды, в которой ведут электролиз. Иногда трудно сказать, действительно ли осуществляется сочетание, так как реакция может идти различными путями: сочетанием двух катион-радикалов, сочетанием двух нейтральных радикалов (в том случае, когда катион-радикал теряет протон), а также как взаимодействие катион-радикала или нейтрального радикала с исходным соединением. В этой главе последний случай рассмотрен как реакция сочетания, хотя его можно отнести к реакциям замещения.

21.1. Ароматические соединения

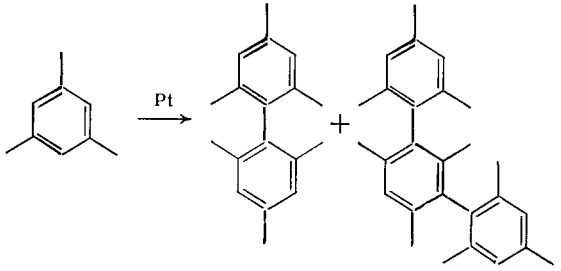
При переносе электрона с ароматического соединения на анод образуется катион-радикал. Стабильность последнего зависит от степени делокализации заряда, которая в свою очередь определяется природой заместителя. Такие заместители, как гидрокси-, алкокси- и аминогруппы, обычно стабилизируют положительный заряд и тем самым облегчают протекание реакции сочетания.

21.1.1. Углеводороды

Первым примером реакции электрохимического окислительного сочетания алкилароматических соединений можно считать окисление 1-метилнафталина на аноде из диоксида свинца в смеси ацетон — серная кислота — вода, в результате которого был получен 4,4′-диметил-1,1′-бинафтил с выходом 10 % [1]. При окислении толуола в ацетонитриле обнаружено небольшое количество 1,2-дифенилэтана [2]; это свидетельствует о замещении в боковой цепи, которое происходит не в результате окисления электролита фона (см. гл. 23).

При анодном окислении алкилбензолов образуются катион-радикалы, которые далее реагируют с нуклеофилами. Для получения продуктов типа дифенилметана, бифенила или 1,2-дифенилэтана необходимо поддерживать низкую нуклеофильность среды, с тем чтобы исходное соединение оставалось наиболее сильным нуклеофилом. В этом случае сочетание будет доминирующей реакцией.

При анодном окислении *п*-ксилола или дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола) в растворе тетрафторбората тетрабутиламмония в дихлорметане основным продуктом является соответствующий замещенный дифенилметан [3]. Мезитилен в этих условиях дает бимезитил (**1**) и *м*-терфенил (**2**). Эти же продукты образуются при окислении мезитилена в ацетонитриле [4], тогда как при окислении других алкилбензолов в ацетонитриле образуются бензилацетамиды (см. гл. 12). Наилучшие выходы соединений (**1**) и (**2**) получены при проведении реакции на платиновом аноде (на графите выходы ниже) при использовании довольно высоких концентраций мезитилена (2 моль/л); выход выделенного соединения (**1**) составил 40—50 %. Этот способ лучше химического окисления с помощью хлорида железа(III) [5], так как в последнем случае образуются хлорированные продукты, которые трудно отделить от основных.

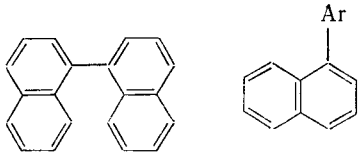


(21.1)

(**1**) (**2**)

Различие в поведении мезитилена и дурола было исследовано методом спектроскопии полного внутреннего отражения [6]. Обнаружено, что только мезитилен образует относительно стабильный промежуточный катион-радикал. Этот катион-радикал уходит с поверхности электрода, не теряя протон, поэтому его основной реакцией является сочетание с молекулой мезитилена, приводящей к соединению (**1**). Катион-радикал дурола депротонируется значительно быстрее, превращаясь в радикал, который окисляется до иона карбения; об этом свидетельствует обнаружение дифенилметанов в смеси продуктов окисления.

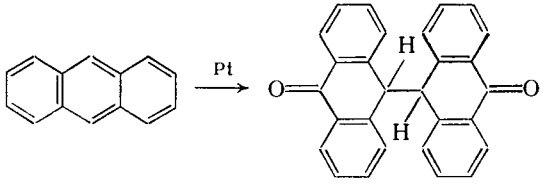
При окислении смеси углеводородов один из них может играть роль нуклеофила при взаимодействии с катион-радикалами (смешанное сочетание). Так, при реакции катион-радикала нафталина с различными алкилбензолами в ацетонитриле, содержащем уксусную кислоту [7] были выделены 1,1′-бинафтил (**3**) и арилнафталин (**4**), причем обычно в значительной степени преобладает соединение (**3**). Например, при реакции с *м*-ксилолом образуются 28 % (**3**) и 0,4 % (**4**). Однако при реакции с пентаметилбензолом преобладает соединение (**4**) (64 %), соединение (**3**) образуется с выходом 1,6 %. Относительный выход соединения (**4**) хорошо коррелирует с относительной основностью алкилбензолов.



(3) (4)

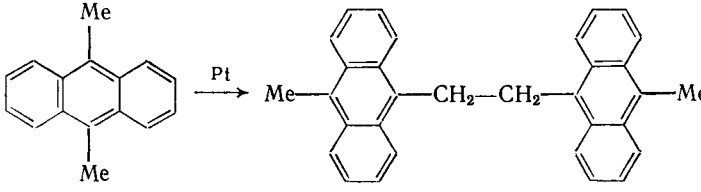
Наилучшим растворителем для анодных реакций является дихлорметан, однако он способен восстанавливаться на катоде. Образующийся при этом хлорид-ион может окисляться на аноде, в результате чего появляются хлорированные продукты. Во избежание восстановления дихлорметана в электролит добавляют сильные кислоты, например трифторуксусную, метансульфо- и трифторметансульфокислоты [8]. Эти кислоты устраняют возможность образования хлорированных продуктов и влияют на распределение основных продуктов, в основном уменьшая выход биарилов и увеличивая выход диарилметанов. Это особенно важно при электросинтезе диарилметанов.

При анодном окислении антрацена в растворе перхлората натрия в ацетонитриле, содержащем этанол, образуется биантронил [9] (уравнение 21.2). Аналогичная реакция окислительного сочетания 1,5-дихлорантрацена в ацетонитриле, содержащем этанол, приводит к 1,1′,5,5′-тетрахлорбиантронилу с выходом 75 % [10]. При электролизе в отсутствие этанола тетрахлорбиантронил не образуется, а основными продуктами являются 1,5-дихлорантрахинон и 9-ацетамидо-1,5-дихлорантрон-10.

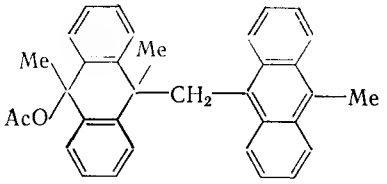


(21.2)

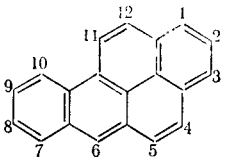
Анодное окисление 9,10-диметилантрацена на фоне перхлората лития в ацетонитриле, содержащем 2,6-диметилпиридин, дает димер, образующийся в результате сочетания двух радикалов бензильного типа [11] (уравнение 21.3). При окислении того же соединения в присутствии ацетат-ионов образуется 9,10-диацетоксипроизводное [+1,8 В (отн. нас. КЭ)] или димерное ацетоксипроизводное (5) (+1,1 В) [12].



(21.3)



(5)



(6)

Электрохимическое окисление бензо[*a*]пирена (6), который можно рассматривать как замещенный антрацен, происходит аналогично; одним из продуктов является бибензо[*a*]пиренил [13]. Этот способ не нашел синтетического применения, так как образующийся продукт покрывает поверхность электрода и затем окисляется, образуя полимерные продукты. При добавлении в раствор аминов катион-радикал соединения (6) может реагировать с ними, однако положение, по которому идет сочетание, зависит от строения амина [14]. При взаимодействии с пиридинами образуются продукты сочетания по положению 6, а с *N*-метилимидазолом — по положению 1.

Следует отметить, что препаративное электроокисление бензола, при котором расход электричества в 2—6 раз выше теоретического, приводит к полимерам [15]. Предполагают, что эти продукты представляют собой смесь полифениленов. Предложен механизм реакции, включающий образование катион-радикала, превращение его в фенольный радикал (отрыв протона), последующее фенилирование или сочетание с образованием бифенила. Бифенил окисляется легче, чем бензол; каждый высший полифенил окисляется легче низшего. В соответствии с этим реакция идет по механизму $(EC)_n$.

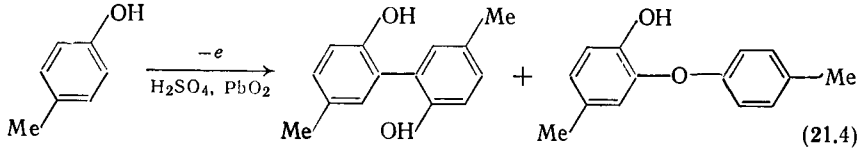
Описана [16] интересная реакция окислительного сочетания алкилбензолов (толуола, этилбензола и *п*-ксилола) с образованием соответствующих дифенилэтанов. Окисление этих субстратов на графитовом аноде при потенциале пары хинон — гидрохинон в присутствии каталитических количеств хинонов при освещении приводит к образованию дифенилэтанов с выходами по току 60—100 %. Фотохимически возбужденный хинон отрывает атом водорода от α-атома углерода боковой цепи, при этом образуются радикалы, которые димеризуются. Одновременно образуется гидрохинон, который затем электрохимически окисляется до хинона, и цикл повторяется. Следует отметить, что радикал образуется в условиях недостаточно жестких, чтобы могло происходить его дальнейшее окисление до иона карбения, поэтому в результате реакции не образуются побочные продукты.

21.1.2. Фенолы и алкилариловые простые эфиры

Окислительному сочетанию фенолов посвящено большое число работ [17—19] (см. также гл. 16), причем большая часть исследований выполнена чисто химическими методами. Ниже

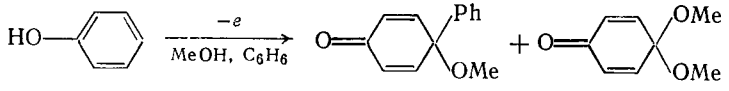
приведено несколько примеров электрохимического окислительного сочетания фенолов.

При демиризации фенолов возможно образование различных изомерных дигидроксибифенилов. Фенолы, у которых отсутствует заместитель в *пара*-положении, обычно дают продукт *пара-пара*-сочетания; если *пара*-положение занято, происходит *орто-орто*-сочетание. Однако следует отметить, что многие исследования были выполнены без применения современных аналитических методов и поэтому был выделен лишь один основной продукт реакции. Помимо сочетания по атомам углерода возможны сочетания по атомам: углерод — кислород и кислород — кислород. Так, при анодном окислении *о*-крезола образуется 4,4′-дигидрокси-3,3′-диметилбифенил с выходом 50 % [20], а при окислении *п*-крезола — продукт *орто-орто*-сочетания (выход 36 %), а также небольшое количество (1 %) продукта сочетания по атомам углерода и кислорода (уравнение 21.4)



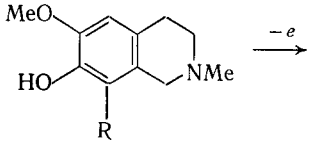
(21.4)

При окислении незамещенного фенола в смеси метанол — бензол (1 : 1) на графитовом аноде основными продуктами являются моноацеталь хинона и продукт фенилирования (уравнение 21.5) [21]. Фенилирование протекает как электрофильная атака бензольного кольца ионом феноксилия с последующим анодным метоксилированием.

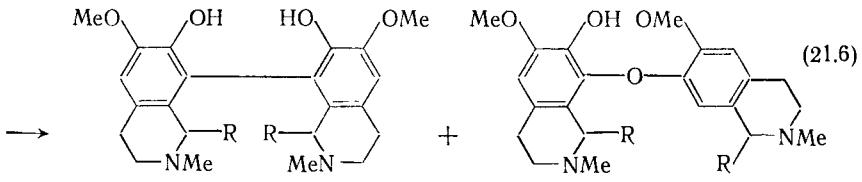


(23 %) (19 %) (21.5)

Тетрагидроизохинолиновый алкалоид — корифаллин (7; R = = H) и его производные могут анодно димеризоваться [22—24]; в зависимости от природы заместителя R димеризация может проходить с образованием связи углерод — углерод или углерод — кислород. Если R ≠ H, доминирует второй тип димеризации. В ячейке с диафрагмой выход соединения (8; R = H) может достигать 75 %. (О соединении (8; R = Me) [24] см. гл. 29).

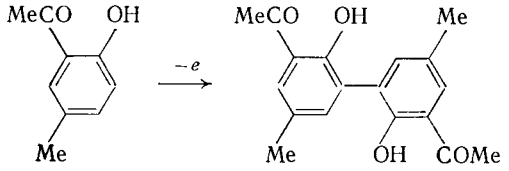


(7) R = H, Me, Et



(8) (21.6)

Окисление гидроксиацетофенонов в щелочном метанольном растворе также дает продукты сочетания в соответствии с правилом, изложенным в работе [25] (уравнение 21.7).

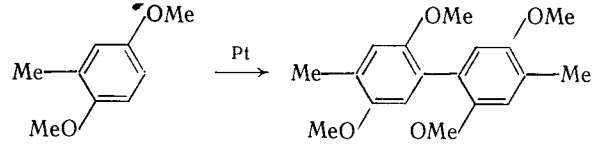


(26 %) (21.7)

Сочетание простых ариловых эфиров с образованием соответствующих бифенилов успешно протекает в дихлорметане, содержащем трихлоруксусную кислоту [26]. Почти количественные выходы продуктов сочетания были получены в случае дифенилового эфира, анизола и некоторых *орто*-замещенных анизолов, например 2-броманизола. При этом происходило только *пара-пара*-сочетание. Успех метода обусловлен стабильностью промежуточных катион-радикалов в данной среде.

Примером препаративного анодного сочетания является электролиз 1,2,4-триметоксибензола в слабокислой среде, приводящий к 2,2′,4,4′,5,5′-гексаметоксибифенилу (выход 85 %) [27]. В сильнокислой среде выход уменьшается до 15 %, а в щелочном растворе исходное вещество вообще не окисляется.

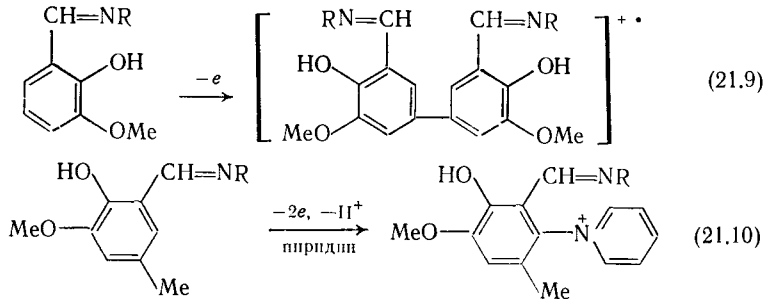
При анодном окислении 2,5-диметокситолуола в смеси ацетонитрил — вода образуется только одно соединение — 4,4′-диметил-2,2′,5,5′-тетраметоксибифенил (уравнение 21.8) [28].



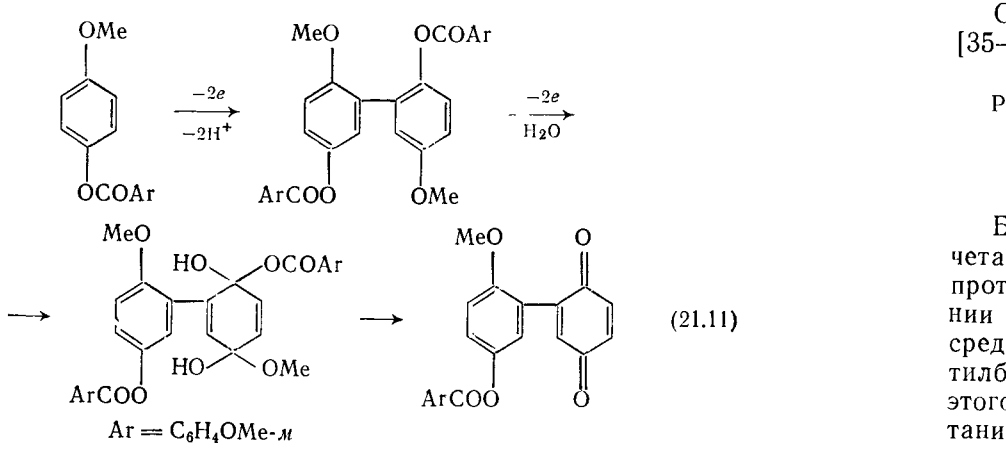
(21.8)

Основания Шиффа, полученные из 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида и различных первичных алифатических и ароматических аминов, окисляются на аноде до катион-радикалов димеров, образовавшихся путем сочетания по атомам углерода кольца [29] (уравнение 21.9). Следует заметить, что сочетание происходит по *пара*-положениям по отношению к гидроксигруппам.

В том случае, когда *пара*-положение в аналогичных соединениях занято, сочетание не происходит; при добавлении нуклеофила (пиридин) происходит замещение атома водорода в *мета*-положении основания Шиффа на остаток пиридина (выход продукта замещения 40—60 %) [30] (уравнение 21.10). Анодное сочетание фенолов с пиридином хорошо известно; при этом обычно образуются продукты сочетания по положению 2 или 4 в пиридиновом кольце [31].

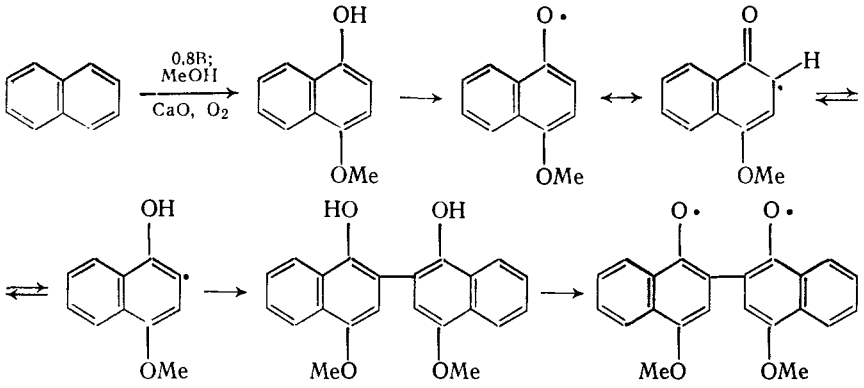


Анодное окисление 4′-метоксифенил-3-метоксибензоата приводит к продукту *орто-орто*-сочетания относительно метоксигрупп [32], который далее превращается в соответствующий хинон (уравнение 21.11). В качестве растворителя использовали предварительно осушенный ацетонитрил, поэтому раствор мог содержать лишь атмосферную влагу, попавшую в него в процессе электролиза. Аналогично реагирует и 4-метоксифенилбензоат.



Ar = C_6H_4OMe-*м*

Анодное сочетание 4-метоксинафтола-1 (полученного при анодном окислении нафталина или взятого в качестве исходного вещества) дает бирадикал (уравнение 21.12) [33], который в твердом состоянии устойчив при температурах выше 100 °С. Примеры внутримолекулярного сочетания с участием ряда фенолов и алкилариловых простых эфиров приведены в разд. 21.4.

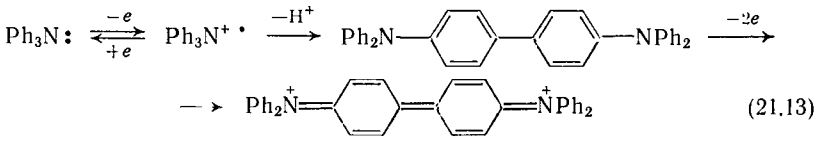


21.1.3. Амины

Электрохимическому окислению ароматических аминов посвящена гл. 15, поэтому здесь рассмотрены только реакции димеризации (см. также обзор [34]).

При анодном окислении ароматических аминов первичными продуктами электродной реакции являются катион-радикалы, которые могут подвергаться различным химическим превращениям. Для них возможны реакции сочетания с образованием связей углерод — углерод (образуются бензидины), углерод — азот (аминодифениламины) и азот — азот (гидразобензолы). Полученные продукты часто легко окисляются.

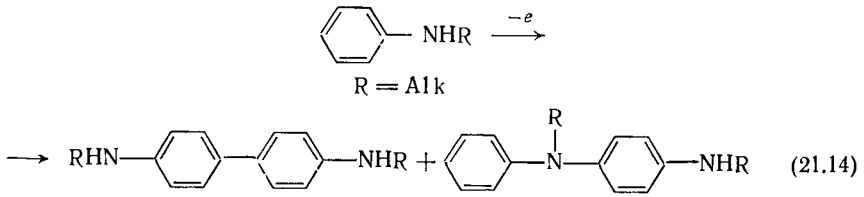
Окисление трифениламина протекает по механизму *ECE* [35—37] (уравнение 21.13).



Было показано [38], что димеризация протекает путем сочетания не катион-радикалов, а образующихся из них после депротонирования нейтральных радикалов. При анодном окислении разбавленного раствора *N*,*N*-диметиланилина в сильнокислой среде в смеси ДМФА и H_2O образуется *N*,*N*,*N*′,*N*′-тетраметилбензидин, в то время как в концентрированных растворах этого амина в менее кислой среде образуются продукты сочетания по *N*-метильной группе. Вторичные амины окисляются аналогичным образом; при этом образуются не только бензидины, но и тетрафенилгидразины (в результате возникновения связи азот — азот) [14].

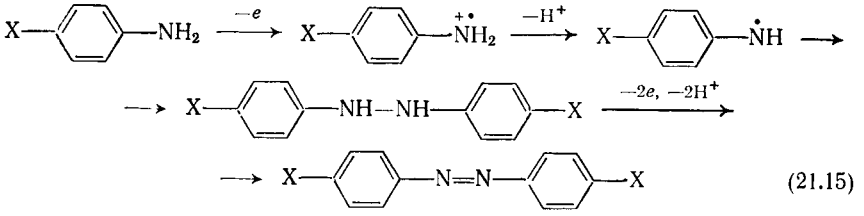
Анодное окисление анилина и *N*-алкиланилинов проводили [39] как в водной, так и в неводных средах (уравнение 21.14).

В сильнокислой водной среде преимущественно образуются димеры бензидина, а в неводной среде — в основном дифениламин. Образованию бензидина способствуют также низкая концентрация субстрата и высокая плотность тока. Производные бензидина можно обратимо окислить до дикатионов; производные дифениламина в водной среде окисляются до хинонов.



(21.14)

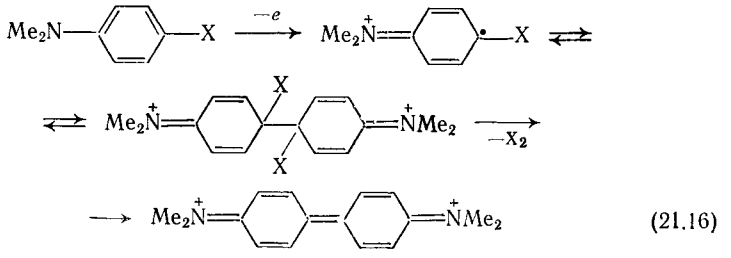
Макроэлектролиз *n*-замещенных анилинов в щелочной среде в присутствии пиридина (21.14) приводит к азобензолам (через гидразобензолы) [40] (уравнение 21.15). Выход азосоединения зависит от природы заместителей в молекуле анилина и составляет 39 % (X = NO_2), 24 % (X = Cl) и 5 % (X = OMe); в случае 2,4-дихлоранилина выход азосоединения был равен 30 %.



(21.15)

Окисление 3-аминопиридина в водном щелочном растворе (pH 9—10) дает азопиридин (выход 28 %) [41]. Из 2,3-диаминопиридина при всех pH получена только вязкая смола.

В водной среде окисление *пара*-замещенных анилинов может сопровождаться отщеплением заместителя в одной из молекул (Cl, OMe, Me, NH_2 и т. д.) и образованием 4′-замещенных 4-аминодифениламинов [42]. Однако в ацетонитриле 4-галоген-*N*,*N*-диметиланилины подвергаются дегалогенированию с одновременной димеризацией с образованием 4,4′-бис(диметиламино)бифенила [43] (уравнение 21.16). Первоначально образующиеся катион-радикалы после стадии обратимого сочетания отщепляют молекулу галогена.



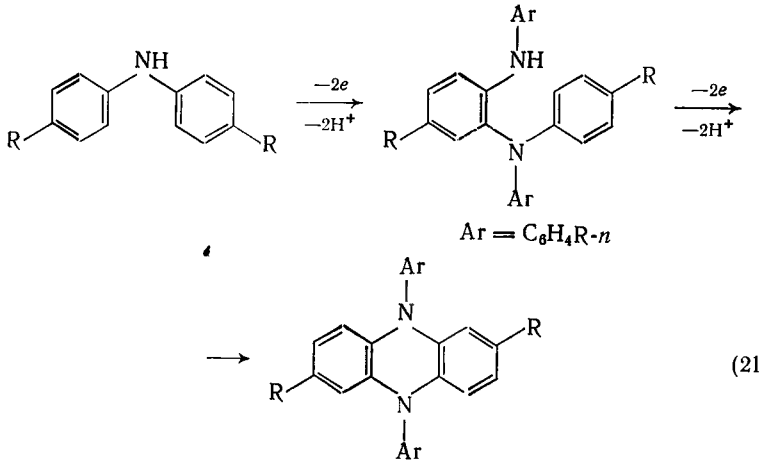
(21.16)

В 2-аминофлуорене, где *пара*-положение по отношению к аминогруппе защищено углерод-углеродной связью, замещение происходит в *орто*-положение к этой группе [44].

Окисление *N*,*N*-диметил-*n*-толуидина на платиновом аноде приводит к 4,4′-бис(4-диметиламинофенил)этану [45].

орто- и *мета*-Замещенные анилины [46] на электродах из угольной пасты и графитированной ткани в 6 н. H_2SO_4 образуют замещенные бензидины (сочетание «хвост к хвосту») и (4-аминофенил)фениламины (сочетание «голова к хвосту»). (4-Аминофенил)фениламины подвергаются дальнейшему окислению, сопровождаемому гидролизом, что приводит к *n*-бензохинонам, замещенным в положении 2 с выходами до 35 %. Было подробно исследовано 25 замещенных анилинов, и их химическое поведение охарактеризовано как «сложное, но закономерное» [46].

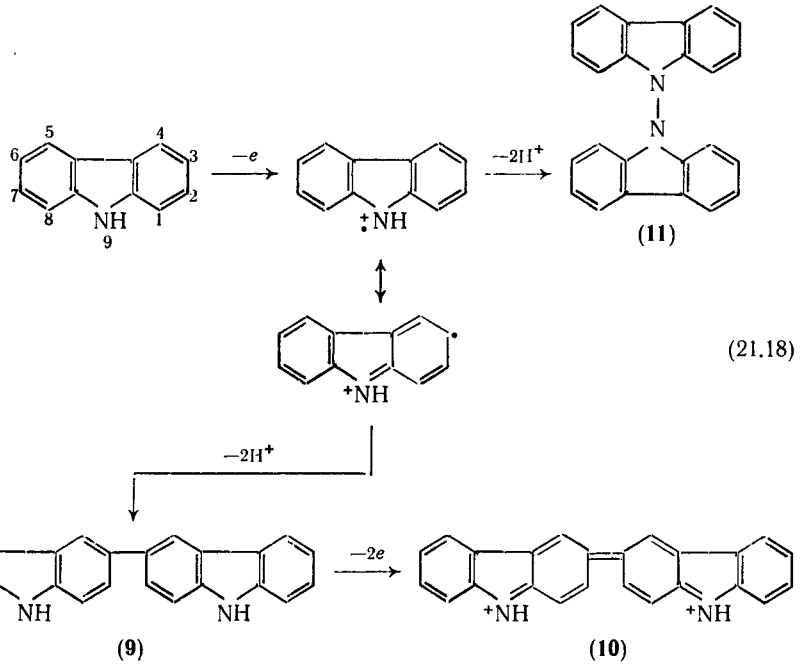
Исследована довольно необычная реакция *пара*-замещенных диариламинов, приводящая к 5,10-диарил-5,10-дигидрофеназинам (уравнение 21.17) путем последовательных реакций межи внутримолекулярного анодного сочетания [47]. Процесс идет при одном условии; во всех *пара*-положениях к аминогруппе должны находиться нелабильные группы (например, отщепление бромида дает бензидин), не являющиеся сильными донорами электронов. В препаративных опытах выходы существенно возрастают, если электролиз ведут при низкой плотности тока, и могут быть почти количественными в случае внутримолекулярной циклизации. На всех стадиях протекает *o*,*o*′-сочетание («голова к хвосту»). Ди(нафтил-2)амин подвергается аналогичному анодному окислению, однако в случае окисления перманганатом эта реакция не идет [48].



(21.17)

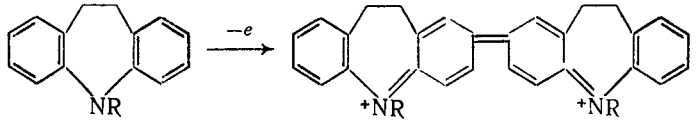
Постоянно растет число исследований, посвященных ароматическим аминам, более сложным, чем анилины. По-видимому, в большинстве случаев полученные результаты можно объяснить на основании уже сформулированных представлений.

Например, анодное окисление карбазола ведет в основном к образованию 3,3′-димера (**9**), который далее окисляется до соединения (**10**), а также к 9,9′-димеру (**11**) [49, 50]. В первом случае происходит *n,n′*-сочетание («хвост к хвосту»), во втором — «голова к голове». Было исследовано 76 замещенных карбазолов [51] и показано, что наиболее активны положения 3, 6 и 9, если они не защищены. В ряде случаев происходило отщепление защитных групп или сочетание по другому положению, а также образование относительно стабильных катион-радикалов. В щелочных растворах обычно происходило исключительно *N,N′*-сочетание. Молекула карбазола планарна, вследствие чего он значительно более реакционноспособен, чем дифениламин.



(21.18)

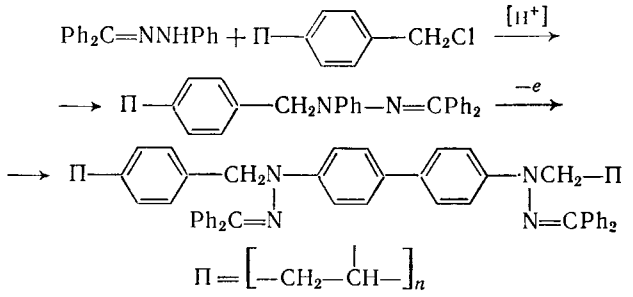
Аналогично карбазолу ведут себя дибензазепины [52] (уравнение 21.19). При изучении анодного окисления таких соединений обнаружили, что при электроокислении освобождаются протоны, которые сразу протонируют все исходные соединения и продукты основного характера, делая их электрохимически неактивными. Кроме того, на электродах часто образуется прочное покрытие, с которым очень трудно бороться.



(21.19)

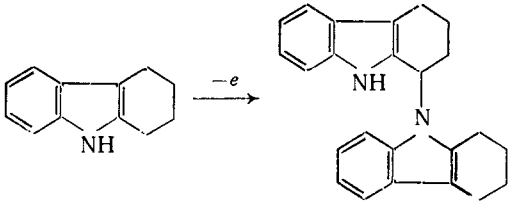
R = H, Me, $(CH_2)_3\overset{+}{N}HMe_2$

Иногда покрытие на электроде нужно специально получить в контролируемых условиях. Описано [52а] изящное применение способа, разработанного для анодной димеризации аминов, для получения пленки из сшитых полимеров гидразонов (уравнение 21.20). Образующийся полимер обладает достаточно регулярным строением, позволяющим проводить оптическую идентификацию димера и катионов, возникающих из него при анодном окислении.



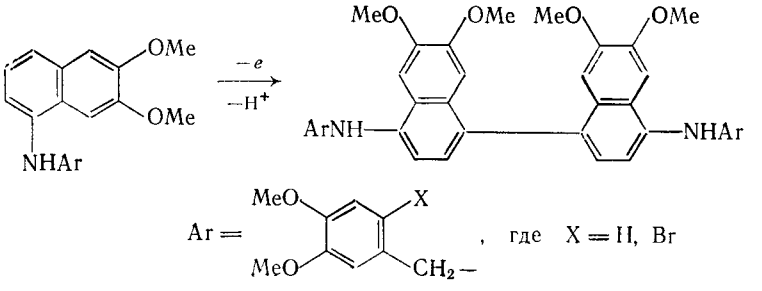
(21.20)

При окислении на графитовом аноде 1,2,3,4-тетрагидрокарбазола, который можно рассматривать как «замещенный индол» и аналог алкалоидов, сочетание происходит несколько необычно и дает 1,9′-димер (выход 60 %) [53] (уравнение 21.21)



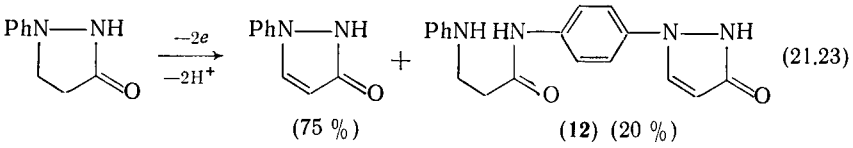
(21.21)

Внутримолекулярную циклизацию замещенных нафтиламинов осуществить не удалось; при этом были получены продукты межмолекулярного сочетания типа «хвост к хвосту» (выход 42—48 %) [54] (уравнение 21.22). Совершенно очевидно, что соответствующие вторичные амины электрохимически не активны; при последующей обработке раствора были получены только исходное соединение и продукты гидролиза.

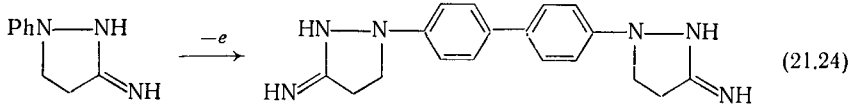


(21.22)

1-Фенилпиразолидинон-3, используемый как проявитель в фотографии, при окислении дает димер необычного строения (**12**) [55] (уравнение 21.23). В отличие от него 3-имино-1-фенилпиразолидин в результате электролиза при контролируемом потенциале образует обычный димер («хвост к хвосту»), который был выделен с выходом по току 40 % [56] (уравнение 21.24); продукты хиноидного типа при этом не образуются.



(21.23)



(21.24)

21.2. Алкены

Алкены, подобно ароматическим углеводородам, при анодном окислении на первой стадии образуют катион-радикалы. Дальнейшие превращения этих реакционноспособных частиц зависят от следующих основных факторов: 1) природа заместителя у двойной связи определяет не только легкость окисления нейтрального соединения до катион-радикала, но и стабильность катион-радикала, обеспечиваемую делокализацией заряда; 2) среда, в которой протекает электролиз, в зависимости от нуклеофильности ее компонентов может реагировать с катион-радикалами; 3) материал электрода также влияет на реакции катион-радикалов *; 4) в зависимости от потенциала анода катион-радикал может окисляться далее до дикатиона.

Окислительное сочетание обычно проводят с такими соединениями, как арилэтилены, простые виниловые эфиры или аминоалкены, заместители которых обеспечивают достаточную делокализацию положительного заряда. Димерные продукты часто включают нуклеофильные компоненты среды, что позволяет совмещать этот анодный процесс с катодной гидродимеризацией (см. гл. 20).

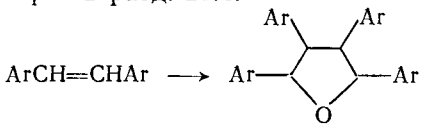
21.2.1. Арилэтилены и диены

При анодном окислении 4,4′-диметоксистильбена в ацетонитриле, содержащем уксусную кислоту и ацетат натрия, при потенциале ниже 1,05 В (отн. нас. КЭ) образуется димер — 1-ацетокси-1,2,3,4-тетрагидро-2,3,4-три(4-метоксифенил)нафталин, а при потенциале выше 1,2 В — 2-ацетокси-1,2-ди(метоксифенил)-этанол [57] (уравнение 21.25). 3,4-Диметокси-1-пропенилбензол

* По крайней мере некоторые из этих реакций протекают в адсорбционном слое. — *Прим. ред.*

подвергается аналогичному межмолекулярному сочетанию с последующей внутримолекулярной циклизацией [58].

Позднее было показано [59], что состав продуктов, образующихся при окислении 4,4′-диметоксистильбена зависит от среды; в присутствии воды образуется до 80 % смеси изомеров четырехзамещенного тетрагидрофурана (уравнение 21.26), а в присутствии метанола — линейный диметоксидимер (см. ниже). Аналогичные результаты получены при анодном окислении стирола в водном ацетонитриле. Исследование кинетики димеризации 4,4′-диметоксистильбена с помощью вращающегося дискового электрода с кольцом показало, что сочетание происходит преимущественно по радикальному пути с участием катион-радикала [60]. Ряд других реакций внутримолекулярного сочетания рассмотрен в разд. 21.4.

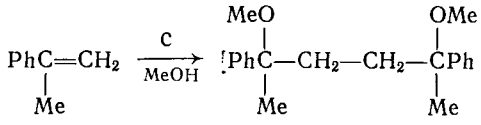


(21.26)

Ar = C_6H_4OMe-*n*

При окислении тетрафенилэтилена в ацетонитриле, содержащем перхлорат тетраэтиламмония, происходит внутримолекулярное окислительное сочетание с образованием 9,10-дифенилфенантрена (подробнее см. разд. 21.4).

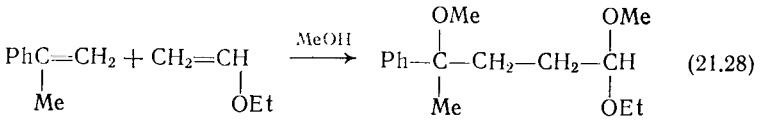
Детально исследована [61] возможность препаративного использования реакции окислительного сочетания олефинов. При окислении арилалкенов на аноде из графитированной ткани в метаноле получены димерные продукты (уравнение 21.27). Существенное влияние на ход реакции оказывает природа электролита. Например, стирол при окислении стирола в метаноле, содержащем метоксид натрия и перхлорат натрия, образуется диметоксилированный димер (выход 64 %), в то время как на фоне метоксида натрия и камфорсульфоната натрия в метаноле образуется смесь 1,4-дифенилбутадиена (36 %) и 1-метокси-1,4-дифенилбутена-3 (28 %). Считают, что образование последних двух продуктов обусловлено снижением концентрации метанола у поверхности электрода вследствие более сильной адсорбции камфорсульфоната. В этом случае депротонирование промежуточного димерного дикатиона может успешно протекать несмотря на тормозящее действие метанола.



(45 %) (21.27)

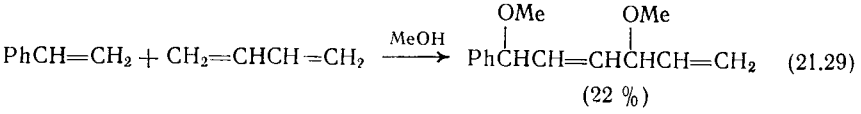
Сочетание диенов в метаноле с образованием димеров и тримеров может происходить при использовании пористых (графитовых) электродов [62]; на гладких электродах (Pt, Au,

стеклоуглерод) образуются мономеры. Часто получают сложные смеси продуктов, но все реакции сочетания происходят по концевым атомам углерода. Считают, что как и в случае арилалкенов димеризация происходит путем сочетания катион-радикала с молекулой исходного соединения. Были исследованы [61—64] реакции смешанного сочетания, обычно проводимые в метаноле (уравнения 21.28, 21.29; приведены выходу по току).



(21.28)

(32 %)

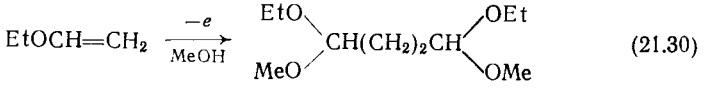


(21.29)

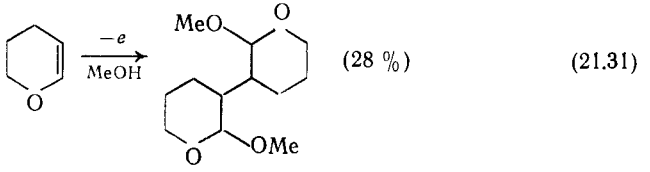
(22 %)

21.2.2. Простые виниловые эфиры

Димеризация простых виниловых эфиров в спиртовой среде представляет значительный препаративный интерес, так как образующиеся ацетали можно с помощью гидролиза превратить в 1,4-дикарбонильные соединения. В таких процессах важную роль играет материал анода; выходы димеров сильно различаются даже на различных сортах графита [65]. При использовании платинового анода выходы димеров ниже, чем в случае анода из графита. Так, например, при окислении винилэтилового эфира (уравнение 21.30) с использованием графитового [65] и платинового [66] анодов выход димера составил соответственно 51 и 22 %. Аналогично простым виниловым эфирам реагирует 3,4-дигидро-2*H*-пиран (уравнение 21.31) [65]. Простые виниловые эфиры могут быть использованы и в реакциях смешанного анодного сочетания.



(21.30)

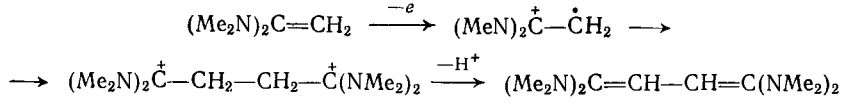


(28 %) (21.31)

21.2.3. Аминоалкены

Диалкиламиноалкены легко окисляются с образованием продуктов сочетания, выход которых зависит от природы заместителей [67, 68] (см. гл. 15). В качестве примера приведено окисление 1,1-бис(диметиламино)этилена, приводящее к

1,1,4,4-тетракис(диметиламино)бутадиену (уравнение 21.32).



(21.32)

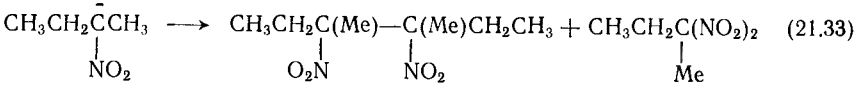
21.3. Органические анионы

Реакция сочетания радикалов, образующихся при анодном окислении органических анионов, известна давно. Впервые такая реакция была проведена более 80 лет назад, однако лишь в последнее время подобные процессы стали систематически изучать с целью их применения в синтезе.

Наиболее часто используют анионы нитроалканов, диалкилмалонатов, ацетилацетона и этил- или метилацетоацетата; окисление обычно проводят в воде, метаноле, этаноле или ацетонитриле. В определенных условиях можно использовать непонизированное соединение, которое превращается в анион в ходе электролиза. Анионы легко окисляются; потенциалы полуволн (отн. Ag/AgCl), полученных на вращающемся платиновом электроде в смеси метанола и бензола [69], для анионов диметилмалоната, ацетилацетона и нитроалканов составляют 0,7—0,9 В.

При вольтамперометрическом окислении нитроалканов наблюдается отчетливое влияние pH среды [70]; при pH 7—8 волн окисления нет вообще, в более щелочных растворах появляются волны окисления анионов. Увеличение pH приводит к соответствующему сдвигу потенциалов окисления в отрицательную сторону.

При анодном окислении 2-нитробутана в 25 %-м растворе гидроксида натрия на платиновом аноде в ячейке с диафрагмой образуется продукт сочетания — 3,4-динитро-3,4-диметилгексан (выход 70 %), а также 2,2-динитробутан (20 %) [71] (уравнение 21.33). Считают, что нитрит-ионы, образующиеся при электролизе принимают участие в образовании динитробутана, поскольку добавление в реакционную смесь нитрита натрия повышает выход динитробутана, уменьшая выход димера. Электролиз аниона тринитрометана в присутствии толуола дает $PhCH_2C(NO_2)_3$ [72] *.



(21.33)

* Позднее [72а] установлено, что продуктом электролиза в действительности является тринитрометилбензол. Показано [72а, 72б], что электрогенерированные в ацетонитриле ди- и тринитрометильные радикалы не димеризуются, но частично фрагментируют, а частично взаимодействуют с растворителем, отрывая атом водорода. Электроокисление анионов ди- и тринитрометанов в присутствии бензола и его производных приводит к арилполинитрометанам по механизму гомолитического ароматического замещения. — *Прим. перев.*

Еще в 1893 г. было показано, что при электрохимическом окислении анионов диэтилмалоната (**13**), триэтилортоацетата (метантрикарбоксилата) и ацетилацетона образуются продукты сочетания [73] (уравнения 21.34—21.36). Впоследствии было установлено, что электрохимический метод получения гексаэфира (см. уравнение 21.35) значительно лучше чисто химических методов; при электролизе триэфира в среде гидроксид натрия — вода — ацетон — этанол на платиновом аноде при 10 °С выход димера был равен 50 % [74].

$$\underset{(13)}{\bar{C}H(CO_2Et)_2} \longrightarrow \underset{(14)}{(EtO_2C)_2CH{-}CH(CO_2Et)_2} \qquad (21.34)$$

$$\bar{C}(CO_2Et)_3 \longrightarrow (EtO_2C)_3C{-}C(CO_2Et)_3 \qquad (21.35)$$

$$\bar{C}H(COMe)_2 \longrightarrow (MeCO)_2CH{-}CH(COMe)_2 \qquad (21.36)$$

Растворитель обычно участвует в реакциях сочетания; это можно проследить на примере анодного окисления диалкилмалонатов натрия. При электролизе диэтилмалоната натрия (**13**) в этаноле получено три продукта: обычный продукт сочетания (**14**), тетраэфир (**15**) и гексаэфир (**16**) [75]. При окислении анионов малоната образуются радикалы, которые димеризуются, давая соединение (**14**). При этом может образоваться и анион соединения (**14**), который окисляется до радикала, дающего с малонат-радикалом продукт сочетания (**16**). Малонат-радикалы могут отрывать водород от этанола, и образующиеся при этом радикалы диспропорционируют до ацетальдегида и этанола; тетраэфир (**15**) может образоваться в результате конденсации исходного соединения и ацетальдегида. При электролизе диэтилмалоната натрия в присутствии избытка диэтилмалоната выделен димер (**14**) (выход 37 %).

$$\underset{(13)}{} \xrightarrow[Pt]{EtOH} \underset{(14)}{} + \underset{(15)}{(EtO_2C)_2CHCH(CO_2Et)_2} + \underset{(16)}{[(EtO_2C)_2CH]_2C(CO_2Et)_2} \qquad (21.37)$$

(15): $(EtO_2C)_2CHC(CH_3)HCH(CO_2Et)_2$

При электролизе диметилмалоната натрия в метаноле получено два метиловых эфира, подобных эфирам (**14**) и (**16**), и тетраэфир (**17**), образующийся аналогично соединению (**15**). Тетраметиловый эфир аналог эфира (**14**) может дальше окисляться на аноде до ненасыщенного соединения (уравнение 21.38) [76], который в свою очередь может взаимодействовать с исходным анионом (реакция Михаэля), образуя аналог соединения (**16**). Следует заметить, что этот механизм отличается от механизма, предложенного для образования соединения (**16**).

$(MeO_2C)_2CH{-}CH_2{-}CH(CO_2Me)_2$ (**17**)

$$(MeO_2C)_2CH{-}CH(CO_2Me)_2 \xrightarrow{-2e} (MeO_2C)_2C{=}C(CO_2Me)_2 \qquad (21.38)$$

В результате анодной димеризации моноалкилзамещенных малоновых эфиров получены продукты, аналогичные соединению (**14**) с выходами 20—55 % [77]. Более высокие выходы (70—80 %) можно получить при непрямом окислении иодом, образующимся на аноде в присутствии NaI [76]; одновременно на катоде образуется органический анион.

При окислении диэтилмалоната натрия в диметилформамиде, диметилацетамиде [75] или гексаметилтриамидофосфате [78] образуются соединения (**14**), (**16**) и этиловый эфир, подобный эфиру (**17**). Полагают, что этот эфир образуется путем конденсации формальдегида, образующегося при окислении растворителя с исходным соединением.

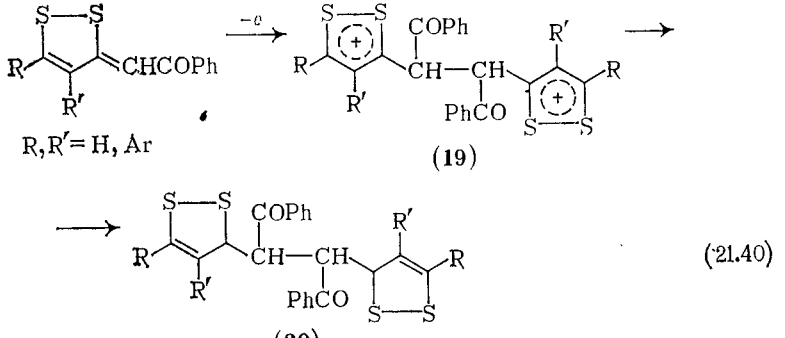
Окисление этилацетоацетата натрия в этаноле или в смеси этанол — вода не приводит к димерам [79]; основным продуктом электролиза является соединение (**18**), образующееся по реакции, аналогичной окислению натриймалоновых эфиров в спиртах. Димер может быть получен при электроокислении этилацетоацетата натрия в ацетонитриле, содержащем иодид калия [80] (уравнение 21.39).

$EtO_2C\ \ Me\ \ CO_2Et$

$MeCO{-}CH{-}CH{-}CH{-}COMe$ (**18**)

$$\bar{C}HCO_2Et \xrightarrow{-e} \underset{EtO_2C\ \ CO_2Et}{MeCOCH{-}CHCOMe} \qquad (21.39)$$

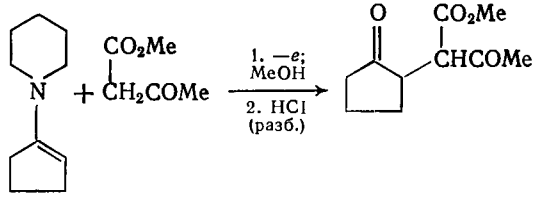
Возможно анодное окисление и более сложных соединений (уравнение 21.40) [81]. В том случае, когда R′ = H, образуются соединения (**19**) и (**20**) при R′ = Ph практически количественно образуется соединение (**19**). Механизм этой реакции заключается в окислении исходного соединения, имеющего диполярную структуру, до резонансно-стабилизированных катион-радикалов, сочетание которых приводит к соединению (**19**).



(20) (21.40)

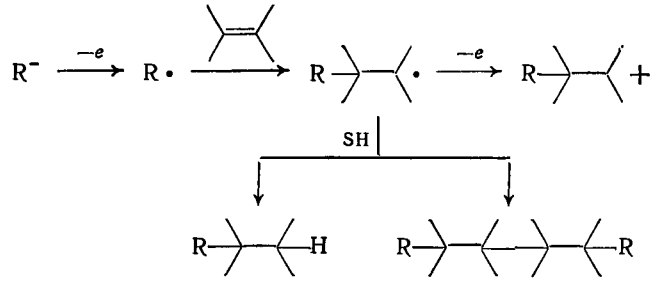
При анодном окислении енаминов в присутствии анионов некоторых β-дикарбонильных соединений образуются продукты перекрестного сочетания [82] (уравнение 21.41). Хотя енамины

окисляются немного легче, чем анионы, трудно точно установить, каким образом протекает реакция, так как электролиз идет в гальваностатическом режиме в той области потенциалов, где может окисляться как енамин, так и анион. Димеры ни одного из соединений не были получены.



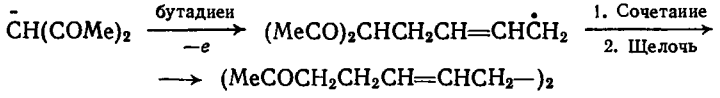
(21.41)

При электролизе органических анионов в присутствии некоторых олефинов промежуточно образующиеся радикалы присоединяются по двойной связи олефина (уравнение 21.42) [83—85], а полученный аддукт может подвергаться различным превращениям. Были получены соединения двух типов: одни образовались в результате радикальных реакций (димеризация, отрыв водорода), другие — в результате реакций ионов карбения.



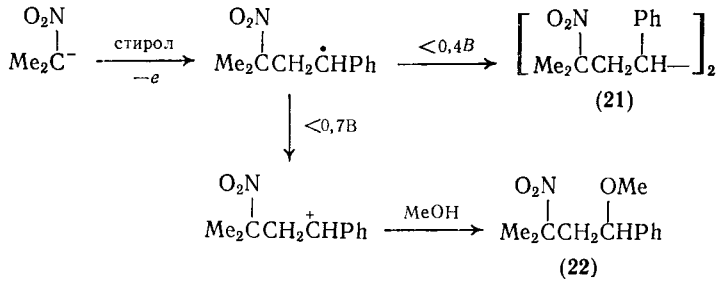
(21.42)

Анодное окисление ацетилацетоната натрия в присутствии бутадиена приводит к димеру (выход 40 %), который после обработки щелочью дает *транс,транс*-тетрадекадиен-5,9-дион-2,13 [84] (уравнение 21.43). Если электролиз проводят в присутствии стирола, выход димера составляет только 10 %; в основном происходит дальнейшее окисление радикала до иона карбения.



(21.43)

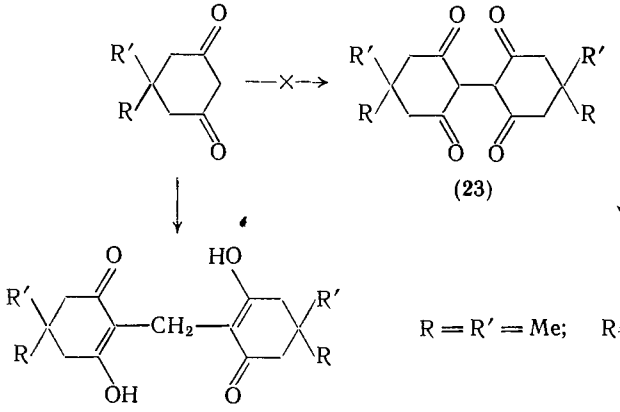
С препаративной точки зрения интересна реакция окислительного присоединения нитроалкильных радикалов к олефинам [83]. При окислении натриевой соли 2-нитропропана в присутствии стирола образуются два продукта в зависимости от анодного потенциала. При потенциале, ниже 0,4 В (отн. Ag/AgCl), основным продуктом является димер (**21**), а при потенциале, выше 0,7 В, промежуточный радикал окисляется дальше до катиона, который затем взаимодействует с растворителем, образуя соединение (**22**). При окислении натриевой соли нитроэтана в присутствии стирола димер не образуется, поскольку потенциал окисления настолько высок, что происходит окисление радикального аддукта до катиона.



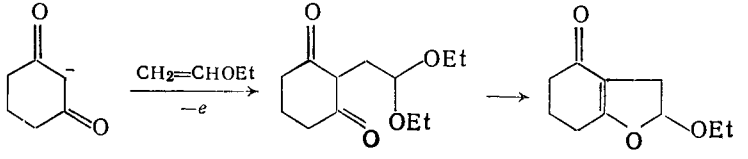
(21.44)

Реактивы Гриньяра [86] и азид-ионы [83, 85] также могут подвергаться окислительному присоединению к олефинам, образуя димеры.

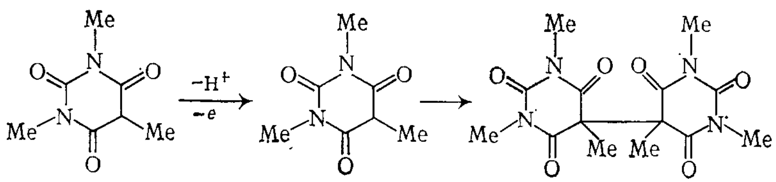
При анодном окислении некоторых циклических 1,3-дикетонов в водно-метанольном растворе гидроксида натрия образуются не продукты сочетания (**23**), а те же соединения, что и при конденсации кетонов с формальдегидом [87] (уравнение 21.45). В присутствии винилэтилового эфира анион циклогексадиона-1,3 может давать продукт окислительного присоединения к олефину с достаточно хорошим выходом [87, а] (уравнение 21.46). Однако сочетание некоторых замещенных барбитуровых кислот приводит с выходами 60—70 % к замещенным гидуриловым кислотам [88] (уравнение 21.47). Высокие выходы продуктов делают этот метод привлекательным для целей синтеза.



(21.45)



(21.46)



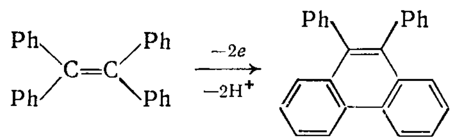
(21.47)

21.4. Внутримолекулярное сочетание

Реакции анодного сочетания можно разделить на реакции двух типов — реакции внутримолекулярного и межмолекулярного сочетания; несколько примеров реакций первого типа кратко упомянуто в разд. 21.2. Поскольку в результате внутримолекулярного сочетания можно получать сложные биологически активные молекулы, а его механизм коренным образом отличается от механизма межмолекулярного сочетания; реакциям этого типа посвящен специальный раздел. Большое число таких реакций происходит с участием фенолов и их эфиров. Механизмы электрохимических реакций этих соединений рассмотрены в гл. 16; дополнительную информацию можно найти в гл. 23.

При окислении 4,4′-диметоксистильбена [57, 59], как уже сообщалось ранее, протекает комбинированная реакция межмолекулярного и внутримолекулярного сочетания (см. уравнение 21.25). Аналогично, 1,2-диметоксибензол (вератрол) при анодном окислении тримеризуется, образуя гексаметокситрифенилен [89].

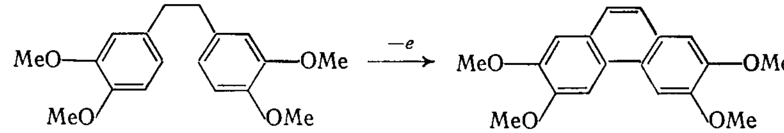
Анодное окисление тетрафенилэтилена на платиновом электроде приводит к образованию продукта внутримолекулярного сочетания — 9,10-дифенилфенантрена (уравнение 21.48) [90].



(21.48)

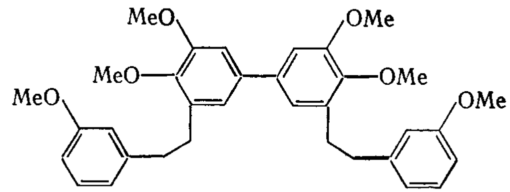
Сочетание три- и дифенилэтиленов осуществить не удалось, вероятно, вследствие меньшей стабильности катион-радикалов этих соединений по сравнению с катион-радикалами тетрафенилэтилена. Предполагали [91], что первоначально образующийся катион-радикал диспропорционирует на исходное соединение и дикатион, который затем димеризуется, давая конечный продукт и два протона. Позднее такой механизм диспропорционирования был подтвержден в работе [92].

Наиболее исследованы, по-видимому, процессы анодной циклизации с участием дифенилэтанов и родственных соединений. Считают, что внутримолекулярная циклизация возможна при наличии активирующих групп, чаще всего метоксигрупп. Примером такой реакции может служить образование тетраметоксифенантрена с почти количественным выходом [93] (уравнение 21.49). Полагают, что первичным продуктом этой реакции является 9,10-дигидрофенантрен, поскольку соответствующий стильбен образует димер [57].



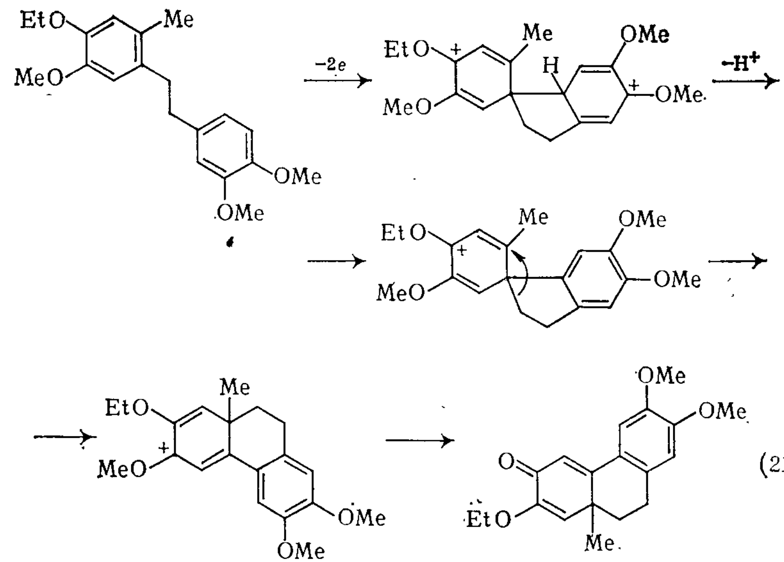
(21.49)

Позднее была описана [94] аналогичная реакция ди(3-метоксифенил)этана, однако из 1-(3,4-диметоксифенил)-2-(3-метоксифенил)этана при очень низкой плотности тока и —30 °C был получен продукт межмолекулярного сочетания (**24**) (выход 50 %), а при высокой плотности тока наряду с соединением (**24**) образуется некоторое количество соответствующего замещенного фенантрена. Ди(4-метоксифенил)метан, как и ожидали, образует флуорен и значительное количество полимера. Как было установлено, все эти реакции значительно легче протекают в смеси трифторуксусной кислоты и дихлорметана; при проведении реакции в ацетонитриле продукт обычно осмоляется.



(**24**)

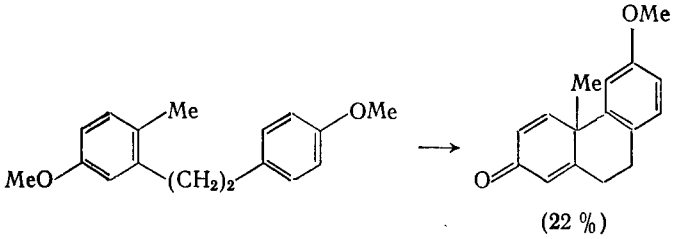
Полиметоксизамещенные дифенилэтаны при окислении образуют соединения с ангулярными метильными группами (выход ≈98 %) [95] (уравнение 21.50). Эти несколько неожиданные



(21.50)

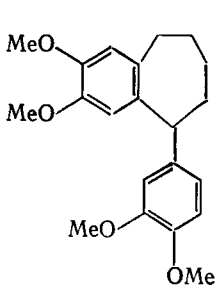
(**25**)

продукты образуются в результате перегруппировки и отрыва одной метоксигруппы. Сначала считали, что по такому пути может идти образование колец A, B и C стероидов. Однако полученные продукты в результате образования диенонового кольца, содержат кольца, соответствующие B, C и D кольцам с ангулярными метильными группами. Позднее было показано [96], что при правильном выборе исходного соединения и условий реакции перегруппировка не происходит (уравнение 21.51).

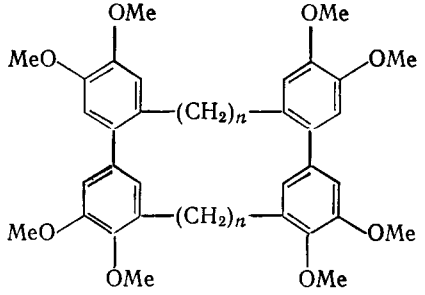


(22 %) (21.51)

Систематическое исследование бис(3,4-диметоксифенил)этанов и соответствующих α,ω-бис(3,4-диметоксифенил)алканов с числом метиленовых групп $n = 1—16$ показало [97], что при $n = 1—4$ происходит простое *орто-орто*-замыкание кольца с наименее защищенной стороны; при $n = 2$ наблюдается дальнейшее окисление первичного продукта до соответствующего фенантрена; при $n = 5$ образуется соединение (**26**), а при $n \geqslant 6$ — соединения типа (**27**). Было изучено влияние условий эксперимента, природы заместителей, длины цепи и других факторов [98, 99]. Могут осуществляться разнообразные пути реакции, включая сочетание дикатион-дирадикалов или электрофильную атаку одного кольца катион-радикальным центром другого.



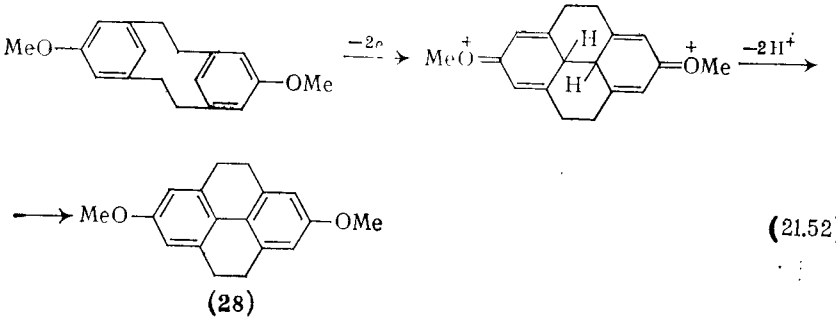
(**26**)



(**27**)

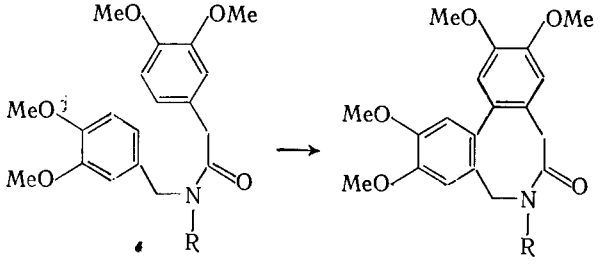
Анодная циклизация соединений типа дифенилэтанов нашла применение в синтезе тетрагидропиренов. Так, из диметокси[2,2]метациклофана с выходом более 90 % было получено

соединение (**28**) [100, 101]. Возможно его дальнейшее окисление до полностью сопряженной ароматической системы, что вытекает из поведения соединений, из которых образуется фенантрен [102].



(**28**) (21.52)

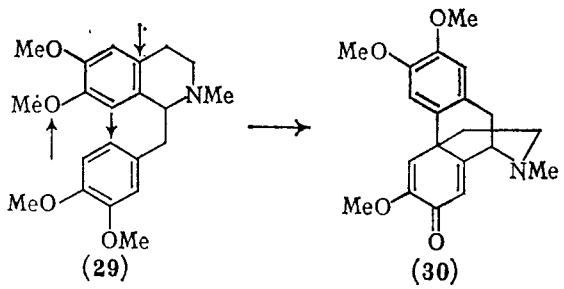
Исследовано внутримолекулярное сочетание некоторых амидов и лактонов [32, 103, 104] (уравнение 21.53). Вторичные амиды обычно не дают продуктов циклизации; некоторые другие соединения, в которых несколько углеродных атомов отделяют атом азота или карбонильную группу от ароматического ядра, также не способны к циклизации. Соединения, в которых сложноэфирная группа связывает два ароматических ядра, дают продукты межмолекулярного сочетания (см. уравнение 21.11) или полимеры.



(21.53)

Анодное внутримолекулярное сочетание ароматических третичных аминов является особенно плодотворным путем синтеза алкалоидов. Направление циклизации легче проследить, если учесть, что такие субстраты, как, например, (**29**), формально аналогичны дифенилэтанам; орто-циклизация не происходит, если имеется возможность *пара*-циклизации; места, где происходит сочетание и разрыв метильной группы, показаны стрелками. Такие полиметоксилированные 1-бензилтетрагидроизохинолины могут давать морфинандионовые соединения [105]. Выход продукта циклизации (**30**) можно значительно увеличить, нередко

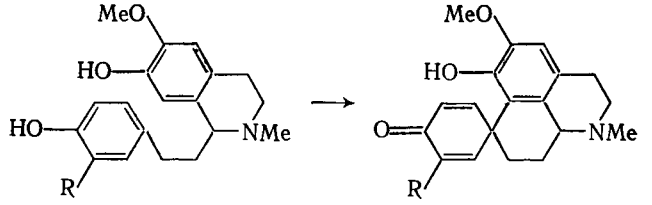
до 90 %, проводя реакцию в присутствии 1 %-го водного раствора гидрокарбоната натрия [96].



(21.54)

Первая волна окисления аминов типа (29) появляется при потенциалах на 400—500 мВ менее положительных, чем потенциалы первой волны окисления аналогичных дифенилэтанов, не содержащих аминогрупп, однако окисление при столь низком потенциале все же дает продукты сочетания. Это, вероятно, означает, что присутствие аминогрупп оказывает анхимерное содействие сочетанию [106].

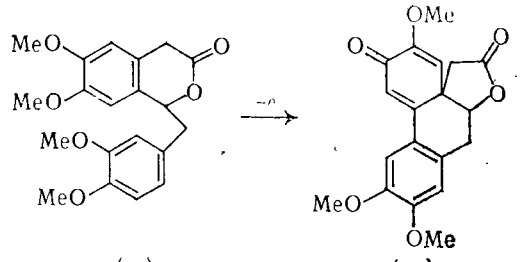
Общие закономерности реакций окисления, приводящих к соединениям (25), (28) и (30), изучены в работе [100]. В случае дифенилэтанов, по-видимому, сначала происходит диспропорционирование первичного катион-радикала, а затем циклизация образовавшегося при этом дикатиона. Изохинолин в кислой среде протонируется, отдает электрон, циклизуется и депротонируется, после чего следует медленная стадия переноса электрона в растворе от циклического катион-радикала к дикатион-радикалу. Последующий отрыв H^+ и Me^+ приводит к конечным продуктам. Замена бензильной группировки фенилэтильной и наличие неэтерифицированных гидроксигрупп [107] ведет к получению продуктов *орто*-сочетания (уравнение 21.55). В этой реакции были использованы водные растворы гидрохлорида субстрата.



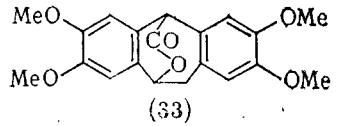
(21.55)

В результате анодного окисления лактона (31) образуются продукты внутримолекулярного сочетания, строение и выход которых зависят от природы растворителя и pH среды [108]. На фоне тетрафторбората тетрабутиламмония в смеси дихлорметан — трифторуксусная кислота образуется спиродиенон (32)

с выходом 33 %. Однако в ацетонитриле получен мостиковый лактон (33) с выходом 20 %. На основании этих результатов предположили, что если первичный катион-радикал реагирует с изохромановым кольцом по положению 4, образуется соединение (33), а если взаимодействие идет по положению 9 или 10 с последующей перегруппировкой — соединение (32).

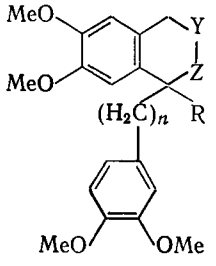


или



(21.56)

В работе [109] сделана попытка упорядочить и пополнить опубликованные данные по анодному внутримолекулярному сочетанию для большого числа соединений типа (34) и предложены механизмы многих реакций.

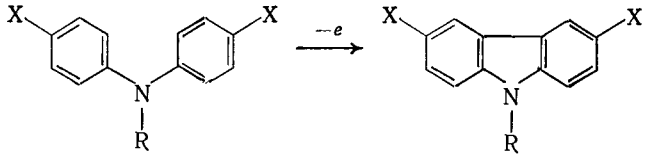


(34)

$R = H$, Me; $Y = CH_2$, CO;
Z = NMe, NCHO, O, $NCOCF_3$;
$n = 1,2$

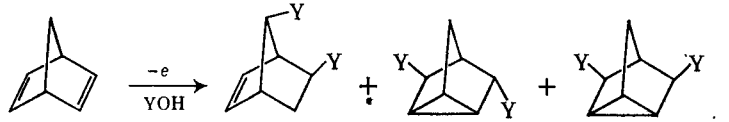
Анодное окисление замещенных ди- и трифениламинов приводит к замещенным карбазолам (уравнение 21.57) по реакции, формально аналогичной внутримолекулярной циклизации замещенного дифенилметана до флуорена [110]. Реакция идет только с третичными аминами, содержащими не менее одной алкильной группы. Во всех *пара*-положениях должны находиться заместители, не способные к замещению и отщеплению. Выходы продуктов этих реакций малы, значительные количества исходных соединений не вступают в реакцию. Полагают, что реакция включает промежуточное образование дикатиона, которое происходит только в том случае, если первичный катион-

радикал достаточно стабилен. Продукты димеризации карбазолов [например, соединения (10) и (11)] не зафиксированы.



(21.57)

Проведено анодное внутримолекулярное сочетание соединений с несопряженными двойными связями, расположение которых способствует протеканию трансаннулярных реакций [111]. Из норборнадиена (уравнение 21.58) и бицикло[2.2.2]октадиена-2,5 получены соответствующие продукты с выходами 35—60 %. Соединения типа лимонена и 4-винилциклогексена не образуют продуктов сочетания.



(21.58)

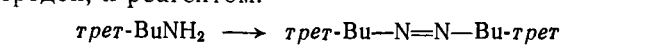
Y= OMe, OAc

21.5. Азот-, серо- и фосфорсодержащие соединения со связью гетероатом—гетероатом

Электрохимическое окисление соединений, содержащих атомы азота и серы, более подробно рассмотрено в гл. 15 и 17. Некоторые реакции межмолекулярного и внутримолекулярного сочетания таких соединений целесообразно рассмотреть в настоящей главе.

Окислительное сочетание аминов, в результате которого среди прочих продуктов образуются гидразо- и (или) азосоединения, описано в разд. 21.1.3. Рассмотрим несколько дополнительных примеров.

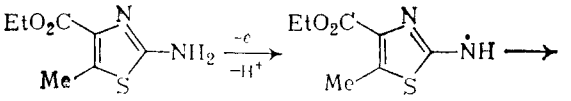
Анодное окисление *трет*-бутиламина до соответствующего азосоединения (уравнение 21.59) было проведено в крупнолабораторном масштабе (2500 г амина в 366 г воды) [112]. Однако в более ранней работе [113] были получены продукты, образовавшиеся в результате разрыва связи C—N. Различие в результатах этих работ обусловлено, вероятно, разной концентрацией использованных реагентов; в работе [112] амин фактически являлся и средой, и реагентом.

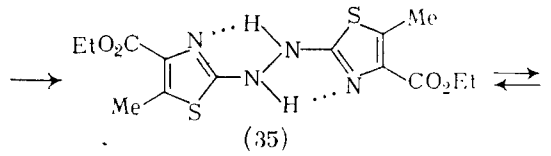


(21.59)

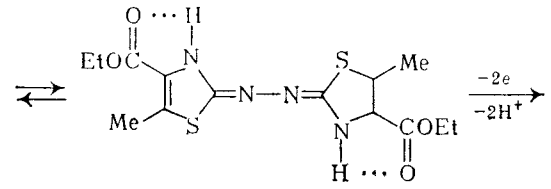
Электрохимическое окисление 2-аминотиазола в безводном ацетонитриле с добавлением твердого карбоната натрия дает два димерных продукта (35) и (36) (выход 50 %), образующихся путем сочетания промежуточных радикалов и имеющих

очень прочные водородные связи. При повышении потенциала происходит окисление радикала до азосоединения (37), что приводит к повышению выхода этого соединения (на 10 %) [114].

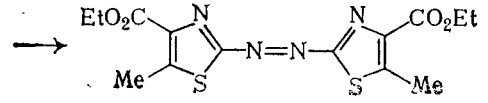




(35)



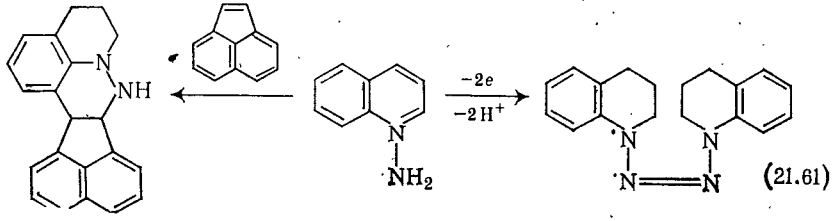
(36)



(21.60)

(37)

При окислении 1-амино-1,2,3,4-тетрагидрохинолина в буферном щелочном растворе [115] образуется азосоединение (38), очень чувствительное к изменениям pH; в кислой среде в присутствии аценафтилена происходит перекрестное сочетание с образованием соединения (39). Аналогичные результаты получены при добавлении 1,1-дифенилэтилена и индена. Все реакции перекрестного сочетания полностью региоспецифичны.

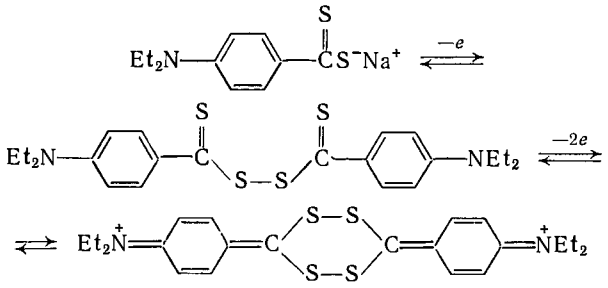


(21.61)

(38)

Более 100 лет назад стало известно, что тиолат-ионы легко окисляются электрохимически с образованием дисульфидов [116]. Тиомочевина дает формамидиндисульфид [117, 118], тиоацетат калия — ожидаемый дисульфид [116, 119] (см. гл. 17).

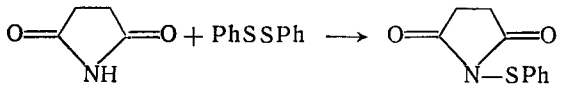
Изящным примером такого сочетания является окислительная циклизация *n*-диэтиламинодитиобензоата натрия, приводящая к соединению с тетратиановым кольцом (**40**) [120]. Выделить этот продукт не удалось, так как он легко разлагается в присутствии даже следов воды. Аналогичные результаты получены в случае 2-меркаптобензотиазола [121].



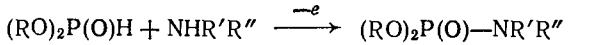
(21.62)

(40)

В ряде работ исследована возможность образования связей N—S [121—123], N—P [124] и S—P [125] путем электрохимического окислительного перекрестного сочетания; в ряде случаев в качестве промоторов использовали ионы иода или брома; выходы продуктов высокие. Процессы с «промотированием» более правильно называть процессами с электрогенерируемыми реагентами; подробнее они рассмотрены в гл. 24. Ниже приведены два примера получения таких соединений (уравнения 21.63, 21.64).



(21.63)



(21.64)

Библиографический список

1. F. Fichter and S. Hersbein, Helv. Chim. Acta, *11*, 1264 (1928).
2. V. D. Parker and B. E. Burgert, Tetrahedron Lett., 2411 (1968).
3. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *24*, 1609 (1970).
4. K. Nyberg, ibid., *25*, 534 (1971).
5. P. Kovacic and C. Wu, J. Org. Chem., *26*, 759 (1961).
6. A. Bewick, G. J. Edwards, J. M. Mellor, and S. Pons, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1952 (1977).
7. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *27*, 503 (1973).
8. L. Eberson, K. Nyberg, and H. Sternerup, ibid., *27*, 1679 (1973).
9. V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1131 (1969).
10. A. E. Coleman, H. H. Richtol, and D. A. Aikens, J. Electroanal. Chem., *18*, 165 (1968).
11. V. D. Parker and L. Eberson, Tetrahedron Lett., 2839 (1969).
12. V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 848 (1969).
13. L. Jeftic and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *92*, 1332 (1970).
14. G. M. Blackburn and J. P. Will, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 67 (1974).

15. T. Osa, A. Yildiz, and T. Kuwana, J. Am. Chem. Soc., *91*, 3994 (1969).
16. J. M. Bobbitt and J. P. Willis, J. Org. Chem., *42*, 2347 (1977).
17. A. I. Scott, Q. Rev., *19*, 1 (1965).
18. H. Musso, in *Oxidative Coupling of Phenols* (W. I. Taylor and A. R. Battersby, eds.), Dekker, New York, 1967, Chap. 1.
19. T. Kametani and K. Fukumoto, Synthesis, 657 (1972).
20. F. Fichter and F. Ackerman, Helv. Chim. Acta, *2*, 583 (1919).
21. A. Nilsson, U. Palmquist, T. Petterson, and A. Ronlán, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *1*, 696 (1978).
22. J. M. Bobbitt, K. H. Weisgraber, A. S. Steinfeld, and S. G. Weiss, J. Org. Chem., *35*, 2884 (1970).
23. J. M. Bobbitt, H. Yagi, S. Shibuya, and J. T. Stock, ibid., *36*, 3006 (1971).
24. J. M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Yagi, and K. H. Weisgraber, ibid., *41*, 845 (1976).
25. K. M. Johnston, Tetrahedron Lett., 837 (1967).
26. K. Bechgaard, O. Hammerich, N. S. Moe, A. Ronlán, U. Svanholm, and V. D. Parker, ibid., 2271 (1972).
27. H. G. H. Erdtman, Proc. R. Soc. (London), *143*(*A*), 191 (1934).
28. V. D. Parker and R. N. Adams, Tetrahedron Lett., 1721 (1969).
29. H. Ohmori, A. Matsumoto, M. Masui, and H. Sayo. J. Electrochem. Soc., 124, 1849 (1977).
30. H. Ohmori. A. Matsumoto, and M. Masui, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 407 (1978).
31. G. Popp and N. C. Reitz, J. Org. Chem., *37*, 3646 (1972).
32. M. Sainsbury and J. Wyatt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *1*, 1750 (1977).
33. F. Barba, A. Soler, and J. Varea, Tetrahedron Lett., 557 (1976).
34. R. N. Adams, Acc. Chem. Res., *2*, 175 (1969).
35. E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, C. W. Leedy, and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *88*, 3498 (1966).
36. R. F. Nelson and R. N. Adams, ibid., *90*, 3925 (1968).
37. L. S. Marcoux, R. N. Adams, and S. W. Feldberg, U. Phys. Chem., *73*, 2611 (1969).
38. K. B. Prater, J. Electrochem. Soc., *121*, 745 (1974).
39. R. L. Hand and R. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., *96*, 850 (1974).
40. S. Wawzonek and T. W. McIntyre, J. Electrochem. Soc., *114*, 1025 (1967).
41. P. G. Desideri, D. Heimler, and L. Lepri, J. Electroanal. Chem., *88*, 407 (1978).
42. J. Bason and R. N. Adams, J. Am. Chem. Soc., *90*, 6596 (1968).
43. E. Ahlberg, B. Helgee, and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B34*, 187 (1980).
44. K. Yasukouchi, I. Taniguchi. H. Yamaguchi, K. Miyaguchi, and K. Horie, Bull. Chem. Soc. Jpn., *52*, 3208 (1979).
45. M. Melicharek and R. F. Nelson, J. Electroanal. Chem., *26*, 201 (1970).
46. R. L. Hand and R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., *125*, 1059 (1978).
47. P. Berkenkotter and R. F. Nelson, ibid., *120*, 346 (1973).
48. K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, M. Yokoyama, and M. Murasaki, Chem. Lett., 1167 (1979).
49. J. F. Ambrose and R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., *115*, 1159 (1968).
50. W. Lamm, F. Pragst, and W. Jugelt, J. Prakt. Chem., *317*, 995 (1975).
51. J. F. Ambrose, L. L. Carpenter, and R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., *122*, 876 (1975).
52. J. N. Frank, A. J. Bard, and A. Ledwith, ibid., *122*, 898 (1975).
52a. A. H. Schroeder, F. B. Kaufman, and V. Patel, personal communication.
53. J. M. Bobbitt and J. P. Willis, Heterocycles, *6*, 899 (1977).
54. J. M. Quante, F. R. Stermitz, and L. L. Miller, J. Org. Chem., *44*, 293 (1979).
55. H. H. Adam, B. D. Baigrie, and T. A. Joslin, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1287 (1977).
56. B. D. Baigrie and T. A. Joslin. ibid., 77 (1979).
57. L. Eberson and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *24*, 3553 (1970).
58. J. J. O'Connor and J. A. Pearl. J. Electrochem. Soc., *111*, 335 (1964).
59. E. Steckhan, J. Am. Chem. Soc., *100*, 3326 (1978).

60. G. Burgbacher and J. J. Schäfer, ibid., *101*, 7590 (1979).
61. R. Engels, H. J. Schäfer. and E. Steckhan, Liebigs Ann. Chem., 204 (1977).
62. H. Baltes, E. Steckhan, and J. H. Schäfer, Chem. Ber., *111*, 1294 (1978).
63. H. Baltes, L. Stork, and J. H. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 318 (1979).
64. H. Schäfer and E. Steckhan, Tetrahedron Lett., 3835 (1970).
65. D. Koch, H. Schäfer, and E. Steckhan, Chem. Ber., *107*, 3640 (1974).
66. B. Belleau and Y. K. Au-Young, Can. J. Chem., *47*, 2117 (1969).
67. J. M. Fritsch and H. Weingarten, J. Am. Chem. Soc., *90*, 793 (1968).
68. J. M. Fritsch, H. Weingarten, and J. D. Wilson, ibid., *92*, 4038 (1970).
69. H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech., *41*, 179 (1969).
70. Tsung-yuan Su, Thesis, University of Iowa, Iowa City, Iowa, 1967.
71. C. T. Bahner Ind. Eng. Chem. *44*, 317 (1952); U. S. Pat. 2,485,803 (1949); Chem. Abstr., *44*, 2876b (1950).
72. Шевелев С. А., Кокорекина В. А., Феоктистов Л. Г. и др.//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1244.
72а. Ниязымбетов М. Е., Петросян В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2637.
72б. Петросян В. А., Ниязымбетов М. Е., Базанов А. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2726.
73. S. P. Mulliken, Am. Chem. J., *15*, 423 (1893).
74. F. Adickes, W. Brunnert, and O. Lücker, J. Prakt. Chem., *130*, 163 (1931).
75. R. Brettle and J. G. Parkin, J. Chem. Soc. C, 1352 (1967).
76. D. A. White, J. Electrochem. Soc., *124*, 1177 (1977).
77. H. G. Thomas, M. Streukens. and R. Peek, Tetrahedron Lett., 45 (1978).
78. R. Brettle and D. Seddon, J. Chem. Soc. C, 1153 (1970).
79. T. D. Binns and R. Brettle, ibid., 336 (1966).
80. T. Okubo and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *37*, 1794 (1964).
81. C. T. Pedersen, V. D. Parker, and O. Hammerich, Acta Chem. Scand., *B30*, 478 (1976).
82. T. Chiba, M. Okimoto. H. Nagai, and Y. Takata, J. Org. Chem., *44*, 3519 (1979).
83. H. Schäfer, Chem.-Ing.-Tech., *42*, 164 (1970).
84. H. Schäfer and A. Alazrak, Angew. Chem., *80*, 485 (1968); Angew. Chem. Int. Ed., *7*, 474 (1968); Chem. Ber., *105*, 2398 (1972).
85. H. Schäfer. Angew. Chem., *82*, 134 (1970); Angew. Chem. Int. Ed., *9*, 158 (1970).
86. H. Schäfer and H. Küntzel, Tetrahedron Lett., 3333 (1970).
87. R. G. Cooks, D. H. Williams, K. M. Johnston, and J. D. Stride, J. Chem. Soc. C, 2199 (1968).
87а. S. Torii. K. Uneyama, T. Onishi, Y. Fujita, M. Ishiguro, and T. Nishida, Chem. Lett., 1603 (1980).
88. S. Kato and G. Dryhurst, J. Electroanal. Chem., *79*, 391 (1977).
89. K. Bechgaard and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *94*, 4749 (1972).
90. J. D. Stuart and W. E. Ohnesorge, ibid., *93*, 4531 (1971).
91. U. Svanholm, A. Ronlán, and V. D. Parker, ibid., *96*, 5108 (1974).
92. E. Steckhan, Electrochem. Acta, *22*, 395 (1977).
93. A. Ronlán and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1567 (1970).
94. A. Ronlán, O. Hammerich, and V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc., *95*, 7132 (1973).
95. J. R. Falck, L. L. Miller, and F. R. Stermitz, ibid., *96*, 2981 (1974).
96. L. L. Miller, R. F. Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, Y. H. So, and F. R. Stermitz, J. Org. Chem., *43*, 1580 (1978).
97. A. Ronlán and V. D. Parker, ibid., *39*, 1014 (1974).
98. V. D. Parker and A. Ronlán, J. Am. Chem. Soc., *97*, 4714 (1975).
99. U. Palmquist, 0. Nilsson, V. D. Parker, and A. Ronlán, ibid., *98*, 2571 (1976).
100. J. B. Kerr, J. C. Jempty, and L. Miller, ibid., *101*, 7338 (1979).
101. T. Sato, K. Torizuka, R. Komaki, and H. Atobe, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 561 (1980).
102. T. Sato and M. Kamada, ibid., 384 (1977).

103. M. Sainsbury and R. F. Schinazi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 718 (1972).
104. M. Sainsbury and J. Wyatt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *1*, 661 (1976).
105. L. L. Miller, F. R. Stermitz, and J. R. Falck, J. Am. Chem. Soc., *93*, 5941 (1971).
106. L. L. Miller, F. R. Stermitz, J. Y. Becker, and V. Ramachandran, ibid., *97*, 2922 (1975).
107. J. M. Bobbitt, I, Noguchi, R. S. Ware, K. N. Chiong, and S. J. Huang, J. Org. Chem., *40*, 2924 (1975).
108. I. W. Elliott Jr., ibid., *42*, 1090 (1977).
109. U. Palmquist. A. Nilsson, T. Pettersson, A. Ronlán, and V. D. Parker, ibid., *44*, 196 (1979).
110. R. Reynolds, L. L. Line, and R. F. Nelson, J. Am. Chem. Soc., *96*, 1087 (1974).
111. T. Shono, A. Ikeda, J. Hayashi, and S. Hakozaki, ibid., *97*, 4261 (1975).
112. A. U. Blackham, S. Kwak, and J. L. Palmer. J. Electrochem. Soc., *122*, 1081 (1975).
113. K. K. Barnes and C. K. Mann, J. Org. Chem., *32*, 1474 (1967).
114. G. Cauquis, H. M. Fahmy, G. Pierre, and M. H. Elnagdi, Electrochim. Acta, *24*, 391 (1979).
115. G. Cauquis, B. Chabaud, and Y. Gohee, Tetrahedron Lett., 2583 (1977).
116. N. Bunge, Chem. Ber., *3*, 295, 911 (1970).
117. F. Fichter and W. Wenk, ibid., *45*, 1373 (1912); F. Fichter and F. Braun, ibid., *47*, 1526 (1914).
118. K. S. V. Santhanam and V. R. Krishnan, Z. Phys. Chem., *34*, 312 (1962).
119. Y. Hirabayashi and T. Mazume, Bull. Chem. Soc. Jpn., *39*, 1971 (1966).
120. G. Cauquis and A. Deronzier, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 809 (1978).
121. S. Torii, H. Tanaka, and M. Ukida, J. Org. Chem., *43*, 3223 (1978).
122. C. T. Pedersen and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 771 (1972).
123. S. Torii, H. Tanaka, and M. Ukida, J. Org. Chem., *44*, 1554 (1979).
124. S. Torii, N. Sayo, and H. Tanaka, Tetrahedron Lett., 4471 (1979).
125. S. Torii, H. Tanaka, and N. Sayo, J. Org. Chem.. *44*, 2938 (1979).

ГЛАВА 22. РЕАКЦИИ РАСЩЕПЛЕНИЯ*

Л. Хорнер, Х. Лунд

22.1. Ониевые соединения

При электролизе ониевых соединений в протонной среде в отсутствие субстрата, способного восстанавливаться при более положительных потенциалах, будет происходить разряд иона водорода; в апротонных средах происходит восстановление (с последующим разложением) самих ониевых соединений (см. гл. 12). Однако существует большое число ониевых солей, которые способны восстанавливаться в протонных средах (уравнение 22.1).

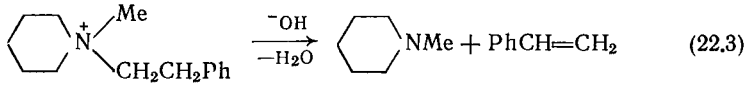
$$\diagdown\!\overset{+}{\mathrm{Y}}\!-\!\mathrm{R} \xrightarrow{+2e+\mathrm{H}^+} \diagdown\mathrm{Y} + \mathrm{RH} \qquad (22.1)$$

* Данная глава фактически состоит из двух частей; первая часть (разд. 22.1—22.4), написанная Л. Хорнером (кроме разд. 22.2.3 и 22.2.7 посвящена электрохимическому расщеплению соединений различных классов, вторая часть (разд. 22.5), написанная Х. Лундом, — разрыву различных одинарных связей. — *Прим. ред.*

Восстановительное расщепление на свинцовом или ртутном катоде. Известно [1], что соли N,N,N-триалкиланилиния разряжаются на свинцовом катоде с образованием бензола и соответствующего третичного амина независимо от природы заместителей у атома азота. Это свидетельствует о том, что при разряде иона аммония особенно сильно ослабляется связь между атомом азота и атомом углерода фенильной группы. В еще большей степени ослабляются связи N—C(аллил) и N—C(бензил). Восстановление ионов диметилаллиланилиния (или бензиланилиния) в водном растворе на свинцовом катоде приводит к образованию диметиланилина и пропилена (или толуола) [2] (уравнение 22.2).

$$RMe_2\overset{+}{N}Ph \xrightarrow{+2e+H^+} PhNMe_2 + RH \quad (95\ \%) \qquad (22.2)$$

Однако во многих случаях было показано [2], что при восстановлении на свинце разрыв связи в соответствии с уравнением (22.2) протекает лишь в незначительной степени, а преобладает расщепление по Гофману (уравнение 22.3).



(22.3)

На ртутном катоде с высокими выходами образуются соответствующие третичные амины и углеводороды:

Соль	Продукты реакции (выход, % от теорет.)
Аллилбензилпирролидинийбромид	Аллилпирролндин (70), толуол (67)
Аллил(диметил)фениламмонийбромид	Диметиланилин (95), пропен (высокий)
Бензилэтилпипердинийхлорид	Этилпиперидин (75), толуол (83)
Триметил(нафтил-2)аммонийбромид	Триметиламин (80), нафталин (80)
Триметил(*п*-толил)аммонийбромид	Триметиламин (84), толуол (86)
Триметил(фенил)аммонийбромид	Триметиламин (90), бензол (83)

Однако в случае соединений (**1**) и (**1а**) происходит не разрыв связи C—N, а выделение водорода.

(1) (1а)

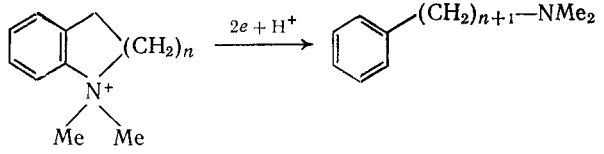
R = Me, Et, *н*-Bu, CH_2CH_2OH

Как видно из приведенных выше данных, легкость разрыва связей уменьшается в ряду: N—C(бензил) > N—C(аллил) > > N—C(фенил). На различии в легкости расщепления этих связей основан простой метод получения смешанных третичных аминов (расщепление по Эммерту) (уравнение 22.4).

$$(PhCH_2)_2NMe \xrightarrow{EtBr} (PhCH_2)_2\overset{+}{N}(Et)Me\ Br^- \xrightarrow{+2e+H^+} PhCH_2N(Et)Me \xrightarrow{н\text{-}PrBr} PhCH_2(Pr)\overset{+}{N}(Et)MeBr^- \xrightarrow{+2e+H^+} PrN(Et)Me \qquad (22.4)$$

Аналогичные превращения производных типа $R_2NCH_2CH_2CN$ дают менее удовлетворительные результаты, поскольку их трудно получить и, кроме того, соответствующие четвертичные соли плохо кристаллизуются.

Полезный препаративный вариант «расщепления по Эммерту» состоит и в восстановительном раскрытии кольца солей типа (2) приводящем к соединениям (**2а**) с выходами ≈90 % (уравнение (22.5) [3, 4].



(22.5)

(2) $n = 1-3$ (2а)

При восстановлении солей тетрагидроизохинолиния на ртутном катоде при обычных условиях не происходит разрыва связи азот — углерод, однако она разрывается [5] при восстановлении в жидком аммиаке в присутствии NaI.

Для понимания реакций, протекающих на поверхности ртути, необходимо учитывать следующие обстоятельства. 1) Хлорид диметилбензиланилиния как на платиновом, так и на ртутном катодах расщепляется с образованием диметиланилина и толуола. 2) В апротонных растворителях, например в *N,N*-диметилацетамиде или диметилформамиде из соли диметилбензиланилиния образуется дифенилэтан (35 %). Электролиз в ДМФА хирального нитрата D-триметил-(1-фенилэтил)аммония приводит к смеси *мезо*- и *рац*-2,3-дифенилбутанов [6а, б] (уравнение 22.6). 3) По данным полярографии, восстановление катионов бензилдиметиланилиния протекает с участием 1,4 электрона, что свидетельствует об образовании 60 % дифенилэтана [7]. 4) Доля дифенилэтана в продуктах реакции возрастает по мере увеличения концентрации ониевой соли и понижения температуры. 5) Данные спектроскопии ЭПР свидетельствуют о присутствии радикальных частиц [7].

$$2Me(Ph)CH\overset{+}{N}Me_3 \xrightarrow[-2Me_3N]{+2e} 2Me\dot{C}HPh \longrightarrow [MeCH(Ph)—]_2 \qquad (22.6)$$

На основании экспериментальных фактов можно придти к следующим выводам: восстановительный разрыв связи не связан с образованием амальгамы; перенапряжение водорода на

гладком платиновом электроде недостаточно для разрыва связи в бромиде триметил-*n*-толиламмония; катодный разрыв связи в четвертичных аммониевых солях протекает через промежуточные свободные радикалы.

Учитывая, что пиролиз [8] тетраметиламмония, стабилизированного в виде амальгамы, дает метильные радикалы, следует ожидать, что «радикал аммония», разрядившийся на катоде, будет аналогичным образом вытеснять лиганд в виде радикала, который, по аналогии с реакцией Кольбе будет димеризоваться. Однако при восстановлении в полярных растворителях, таких, как вода или метанол, димерные продукты не были обнаружены. Это должно означать, что на ртути при высоких отрицательных потенциалах адсорбированный радикал $\cdot NR_4$ разлагается на третичный амин и адсорбированный радикал (уравнение 22.7), который в свою очередь немедленно принимает второй электрон и уже в виде аниона реагирует с протоном, образуя конечный продукт (уравнение 22.8). Эта схема согласуется с результатами, общими для восстановления четвертичных аммониевых солей электрохимическим путем [6], амальгамой натрия [4] и сплавом Na — Pb [9], на основании которых можно сделать вывод, что от атома азота преимущественно отщепляются именно те лиганды, которые образуют наиболее стабильные радикалы. Однако сами лиганды оказывают несомненное влияние на потенциал восстановления. Этот факт будет рассмотрен ниже при обсуждении восстановления солей фосфония и арсония.

$$^{+}NR_4 \xrightarrow{+e} \cdot NR_4(\text{адс.}) \longrightarrow NR_3 + \cdot R(\text{адс.}) \qquad (22.7)$$

$$\cdot R(\text{адс.}) \xrightarrow{+e+H^{+}} RH \qquad (22.8)$$

Детально исследован механизм восстановления соли $PhCH_2NEt_3NO_3$ в ДМФА на Al и Pt [6в]. Восстановление соответствующего перхлората проведено в нескольких растворителях на различных электродах [6г].

22.1.2. Соли фосфония

Разрыв связи на ртутном и свинцовом катодах. Восстановлению на ртутном катоде подвергались следующие бромиды тетрарилфосфония (природа и количество продуктов расщепления определены в работах [10а, б]):

$Ph_{4-n}PAr_nBr$ $n = 1-4$; $Ph_{4-n}PAr'_nBr$ $n = 1-4$; $Ph_{4-n}PR_nBr$ $n = 1, 2$; $Ar'_{4-n}PAr_nBr$ $n = 1-3$

$Ph_2PArAr'Br$; $PhPArAr'_2Br$; $PhPAr_2Ar'Br$

$Ar = n\text{-}Me_2NC_6H_4$; $Ar' = n\text{-}MeOC_6H_4CH_2$; R = фурил-2, тиенил-2

Исследована [10в] зависимость природы продуктов расщепления солей RPh_3P^+ (R-алкил, циклоалкил) от температуры, материала электрода и соответствующих электрохимических параметров. Измерения проводили как при постоянном токе, так и при постоянном потенциале. Для $MePh_3P^+$ соотношение продуктов расщепления $Ph_3P : Ph_2PMe$ зависит и от потенциала, и от температуры. Использование в качестве электролита фона R_4N^+ не влияет на это отношение, но добавление HOAc благоприятствует образованию Ph_2PMe. Для соединений RPh_3P^+ (R-циклоалкил) наибольшая селективность отрыва фенильной группы наблюдалась в случае R-циклопропила; соединение с R-циклобутил является промежуточным по своему поведению, при R = циклопентил и циклогексил соединения селективность почти отсутствует.

Исследовано также влияние природы катодного материала на соотношение продуктов расщепления. Hg и Sn, Pb и Cd ведут себя одинаково.

При расщеплении $MePh_3PBr$ в MeOH при комнатной температуре наблюдалась линейная зависимость отношения $Ph_3P : Ph_2PMe$ от потенциала. Влияние температуры и растворителя на это отношение объяснено изменением эффективного потенциала в двойном слое на твердом электроде.

Восстановительное расщепление солей фосфония до третичных фосфинов не сопровождается побочными реакциями, в особенности, если процесс проводят на свинцовом катоде. При использовании фосфониевых солей ртутные электроды не покрываются пленкой органических веществ и не разрушаются. В результате на электроде может поддерживаться перенапряжение,

Таблица 22.1. Восстановительное расщепление некоторых солей фосфония [10]

Соль	Продукты реакции	Выход, %	
		на Hg-катоде	на Pb-катоде
$MePh_3PBr$	$MePh_2P$	83	40
	Ph_3P	5,5	53
Me_2Ph_2PBr	Me_2PhP	69	—
	$MePh_2P$	26	—
Me_3PhPBr	Me_3P	47	—
	Me_2PhP	40	—
$EtPh_3PBr$	$EtPh_2P$	59	91
	Ph_3P	35	—
$BuPh_3PBr$	$BuPh_2P$	50	Небольш.
	Ph_3P	46	77
трет-$BuPh_3PCl$	Ph_3P	85	—
$Ph_3(PhCH_2)PCl$	Ph_3P	89	85
$Ph_3(HOCH_2CH_2)PCl$	Ph_3P	82	85
$Ph_3(CH_2{=}CHCH_2)PBr$	Ph_3P	—	67
$Ph[PhCH_2)Et(CH_2{=}CHCH_2)PBr$	$PhEt(CH_2{=}CHCH_2)P$	72	—
$[PhCH_2(MeC_6H_4)_2PCH_2)_2Br_2$ [a]	$[(MeC_6H_4)_2PCH_2]_2$	83	—

[a] См. сс. [11].

необходимое для разрыва связи. Соли фосфония и арсония разряжаются при более положительных потенциалах, чем соли аммония; это может быть связано со способностью атомов P и As расширять свои октеты, что делает возможным протекание других электродных реакций. Состав продуктов, образовавшихся при расщеплении солей фосфония, зависит от природы материала электрода (табл. 22.1), а это означает, что материал катода участвует в самом процессе восстановления. Эти различия в направлении реакции расщепления могут успешно использоваться для целей синтеза. Обычно в качестве материала катода предпочитают использовать ртуть, что имеет ряд преимуществ: хорошие выходы продуктов, высокая чистота обычно легко самоокисляющихся фосфинов и простота работы.

Чередование разрыва связи и кватернизации. Удобный метод синтеза [12] смешанных третичных фосфинов и солей фосфония основан на преимущественном отщеплении бензильной группы от солей фосфония (и арсония). С помощью этого метода легко осуществить синтез солей фосфония с четырьмя различными лигандами (уравнение 22.9). После разделения полученных солей на антиподы и последующего катодного расщепления были получены оптически активные третичные фосфины.

$$R_3P \xrightarrow{R^1X} R_3R^1PX \xrightarrow[-RH]{+2e+H^+} R_2R^1P \xrightarrow{R^2X} R_2R^1R^2PX \xrightarrow[RH]{+2e+H^+}$$
$$\longrightarrow RR^1R^2P \xrightarrow{R^3X} RR^1R^2R^3PX \xrightarrow[-RH]{+2e+H^+} R^1R^2R^3P \xrightarrow{R^4X} R^1R^2R^3R^4PX \qquad (22.9)$$

Этот метод применим также для синтеза оптически активных тризамещенных арсинов [13].

Относительная лабильность лигандов при катодном расщеплении солей фосфония. Для составления плана синтеза третичных фосфинов с тремя различными заместителями или же солей фосфония с четырьмя различными заместителями необходимо знать лабильность лигандов, присоединенных к атому фосфора [14]. Порядок лабильности может быть установлен при определении количества продуктов расщепления солей алкилтрифенил- и арилтрифенилфосфония (уравнение 22.10).

$$Ph_3\overset{+}{P}R \xrightarrow{+2e+H^+} \begin{cases} \longrightarrow Ph_3P + RH \\ \longrightarrow Ph_2PR + PhH \end{cases} \qquad (22.10)$$

Располагая лиганды по порядку в ряду изменения лабильности, следует учитывать статистический фактор, так как, например, в уравнении (22.10) три фенильные группы приходятся на одну группу R.

Экспериментальные данные можно обобщить следующим образом.

1. Если электронное взаимодействие лигандов с ониевым центром одинаково, то их отщепление при восстановлении подчиняется законам статистики. Однако в случае *п*-анизильной и

диметиламинофенильной групп наблюдается отклонение от этого правила [13]. Установлено, что лабильность лигандов изменяется в ряду (в скобках приведены σ-константы лигандов): *п*-аминофенил (—0,660), *п*-метоксифенил (—0,268) > метил > *п*-толил (—0,170) > *п*-изопропилфенил (—0,151) > *п*-(дифенилметил)фенил, *м*-толил (—0,069), *о*-толил > фенил (±0,000) > этил > > *п*-трифторметилфенил (±0,551) > *п*-бифенил (+0,009) > нафтил-1 > нафтил-2 (+0,019) > *трет*-бутил > аллил > бензил, флуоренил-9, дифенилметил. Аналогичная зависимость найдена при расщеплении солей фосфония гидроксидами щелочных металлов, приводящем к образованию фосфиноксидов [15—17].

2. Лабильность лиганда связана с потенциалом полуволны катиона Ph_3RP^+ (отн. Ag/AgCl/нас. KCl):

R	$-E_{1/2}$, В	R	$-E_{1/2}$, В
п-$PhSO_2C_6H_4$	1,227	*п*-MeC_6H_4	1,692
Ph_2CH	1,271	*изо*-Bu	1,720
$NCCH_2$	1,301	*втор*-Bu	1,769
п-MeC_6H_4	1,410	*п*-$Me_2NC_6H_4$	1,777
Нафтил-1	1,439	*п*-$H_2NC_6H_4$	1,801
п-PhC_6H_4	1,527	*н*-Bu	1,802
$PhCH_2$	1,552	*н*-Pr	1,822
$CH_2{=}CHCH_2$	1,626	*изо*-Pr	1,833
п-$HO_2CC_6H_4$	1,630	*п*-$MeOC_6H_4$	1,835
п-изо-PrC_6H_4	1,654	Et	1,837
трет-Bu	1,657	*цикло*-C_6H_{11}	1,859
о-MeC_6H_4	1,678	Me	1,862
Ph	1,680	*п*-HOC_6H_4	1,900
м-MeC_6H_4	1,684		

Если потенциал восстановления иона фосфония положительнее потенциала восстановления иона тетрафенилфосфония, то отщепляется преимущественно лиганд R. Соли, имеющие более отрицательные значения $E_{1/2}$, чем Ph_4P^+, теряют какой-либо другой лиганд. Чем отрицательнее потенциал, тем более благоприятные условия создаются для отщепления фенила. Это подтверждается данными, приведенными в гл. 12, а также результатами препаративного электролиза (табл. 22.2).

Таблица 22.2. Катодное расщепление некоторых алкилфенилфосфониевых солей Ph_3RPX [14]

R	Выходы, %				Число неидентифицированных веществ
	бензол	алкан	алкен	алкилбензол	
Me	82,3	0,34	—	—	—
Et	42	7	0,04	Следы	1
н-Pr	44	10	—	—	1
изо-Pr	23	16	4	Следы	2
н-Bu	41	8	—	—	2
изо-Bu	19	19	—	—	3
втор-Bu	6	43	10	—	2
трет-Bu	1,4	50	27	—	1

3. Сопоставление лабильности алкильных и арильных лигандов затрудняется, так как кроме бензола и алканов образуются алкены и высококипящие углеводороды неизвестной структуры.

4. Хлорид *трет*-бутилтрифенилфосфония в отличие от других ониевых соединений практически теряет только *трет*-бутильный заместитель. При этом образуются: небольшое количество бензола, неидентифицированное соединение, изобутан (50 %) и изобутен (27 %). Образование изобутена является бесспорным доказательством возникновения промежуточного изобутильного радикала в процессе электролиза. Проведенные эксперименты показали, что алкены образуются в значительных количествах только из фосфониевых солей с вторичными и третичными алкильными заместителями.

Катодное расщепление бисфосфониевых солей протекает еще сложнее. При электролизе соли тетраметиленбис(трифенилфосфония) были выделены и количественно определены три различных продукта, содержащих фосфор (уравнение 22.11).

$$[Ph_3P(CH_2)_4PPh_3]^{2+} \longrightarrow \underset{(34\ \%)}{Ph_3P} + \underset{(30\ \%)}{Ph_2PBu} + \underset{(68\ \%)}{Ph_2P(CH_2)_4PPh_2} \quad (22.11)$$

Результаты катодного расщепления солей алкилтрифенилфосфония и трифениларсония описаны в работе [14].

22.1.3. Соли арсония

Как уже упоминалось, оптически активные третичные арсины можно синтезировать путем многократного катодного расщепления с последующим образованием четвертичных солей [13]. В этом случае также необходимо знать лабильность лигандов. Порядок лабильностей заместителей у атома мышьяка несколько иной, чем у атома фосфора [14]: метил<этил<*n*-толил<<*н*-бутил<фенил<аллил, бензил, этоксикарбонилметил, фенацил. Сам факт существования такого различия свидетельствует о том, что силы связи между центральным атомом и лигандом в соединениях фосфора и мышьяка различны. Подтверждением этого является тот факт, что потенциалы восстановления солей арсония в среднем приблизительно на 0,3 В положительнее, чем потенциалы восстановления соответствующих солей фосфония.

Выходы продуктов катодного расщепления некоторых арсониевых солей Ph_3RAsBr [14] приведены ниже (в %):

R	Бензол	RH	R	Бензол	RH
n-MeC_6H_4	92	8	Ph	75	25
n-*изо*-PrC_6H_4	91	9	*n*-PhC_6H_4	65	35
o-MeC_6H_4	84	16	Et	52	48
Me	81	19	$PhCH_2$	—	100
м-MeC_6H_4	80	20			

22.1.4. Соли стибония

Соли стибония очень трудно синтезировать, так как третичные стибины обладают значительно более слабой нуклеофильностью, чем третичные фосфины и арсины, и поэтому они плохо изучены. Третичные стибины (и их выходы), образующиеся при расщеплении некоторых солей стибония на ртутном катоде в водном метаноле [18] приведены ниже:

	Стибин	Выход, %
$Me_3(PhCH_2)Sb^+$	Me_3Sb	64
$Ph_3(PhCH_2)Sb^+$	Ph_3Sb	90
$MePh_3Sb^+$	$MePh_2Sb$	80
	Ph_3Sb	8
Ph_4Sb^+	Ph_3Sb	89

Было показано [19], что ртуть принимает активное участие в двухстадийном процессе восстановления тетрафенилстибониевого иона. Если восстановление этой четвертичной соли проводят при достаточно отрицательном потенциале, то дифенилртуть образуется с количественным выходом. Электрохимическое восстановление некоторых солей стибония на ртутном катоде описано в работе [18].

Следует отметить, что метод «чередующегося катодного расщепления и образования четвертичной соли», полезный в ряду соединений фосфора и мышьяка, только ограниченно применим для соединений сурьмы из-за ее меньшей способности к образованию четвертичных солей.

22.1.5. Соли иодония

Иодид (и перхлорат) дифенилиодония в 50 %-ом водном этаноле на ртутном катоде расщепляется до бензола и иодбензола [20а]; далее иодбензол восстанавливается до бензола. Предложен механизм, который согласуется с полярографическими данными (уравнения 22.12, 22.13). Однако при электролизе в щелочной среде могут образовываться ртутьорганические соединения. Например, при катодном восстановлении гидроксида дифенилиодония в 2 н. NaOH выход дифенилртути составляет 51 % [20б] (уравнение 22.14).

$$R_2I^+ + Hg \xrightarrow[-RI]{+e} RHg\cdot \xrightarrow[-Hg]{+e+H^+} RH \quad (22.12)$$

$$RI \xrightarrow{+2e+2H^+} RH + HI \quad (22.13)$$

$$2Ph_2I^+ + Hg \xrightarrow{+2e} Ph_2Hg + 2PhI \quad (22.14)$$

22.1.6. Соли сульфония

Электрохимическое расщепление. На примере бромида трифенилсульфония впервые было показано [21], что сульфониевые соли при катодном восстановлении распадаются с образованием тиоэфиров. Позднее было описано [22] электрохимическое рас-

щепление триметил-, а также *о*-, *м*- и *п*-крезилдиметилсульфониевых солей; считают, что процесс протекает в одну стадию с потреблением двух электронов (уравнение 22.15).

$$R_3S^+ \xrightarrow[-R_2S]{+2e} R^- \xrightarrow{H^+} RH \qquad (22.15)$$

В 1963 г. были опубликованы данные о полярографическом поведении перхлората бутилметилфенацилсульфония [23, 24], а несколько позднее — материалы по катодному расщеплению бромидов диэтилфенацилсульфония и метилфенилфенацилсульфония [25].

Полагали [26], что восстановительное расщепление сульфониевых солей происходит в две последовательные одноэлектронные стадии (уравнение 22.16).

$$R_2\overset{+}{S}CH_2R \xrightarrow{+e} [R_2\dot{S}CH_2R] \xrightarrow[-R_2S]{} [\dot{C}H_2R] \xrightarrow{+e}$$

$$\longrightarrow R\bar{C}H_2 \xrightarrow{H_2O} RCH_3 + HO^- \qquad (22.16)$$

На полярограммах многих сульфониевых солей имеются две волны восстановления, например в случае перхлората бензил-2-хлорэтил(этил)сульфония — при —0, 89 и —1,20 В. Изучено [27] полярографическое поведение бромида трифенилсульфония и проведен анализ продуктов восстановления. Полученные при этом результаты согласуются с данными работы [26]. Восстановление на ртути сопровождается сильной адсорбцией и протекает в две стадии: первая [при —1,09 В (отн. нас. КЭ)] не зависит от pH, тогда как вторая стадия зависит от pH [pH 6, —1,33 В; pH 11, —1,39 В (отн. нас. КЭ)]. Число электронов, участвующих в процессе, зависит от концентрации ониевой соли: в 0,46 *мМ* растворе $n = 2$, в 1 *мМ* растворе $n = 1{,}6$. Электролиз бромида трифенилсульфония при потенциале первой волны приводит к дифенилсульфиду и дифенилртути с количественным выходом; не образуются ни бензол, ни бифенил. При низкой концентрации исходного вещества и проведении электролиза при потенциале, более отрицательном чем потенциал второй волны восстановления бромида трифенилсульфония, продуктами электролиза являются дифенилсульфид и бензол; процесс протекает с количественным выходом. При увеличении концентрации субстрата выход дифенилртути увеличивается за счет снижения выхода бензола. Экспериментальные данные можно объяснить, используя уравнения (22.16)—(22.18). Образование дифенилртути указывает на то, что ртуть участвует в процессе восстановления.

$$Ph_3\overset{+}{S}\text{---}Hg \xrightarrow{+e} Ph_3S\text{---}Hg\bullet| \qquad (22.16)$$

$$2Ph_3S\text{---}Hg\bullet| \longrightarrow 2Ph_2S + Ph_2Hg + Hg \qquad (22.17)$$

$$Ph_3S\text{---}Hg\bullet| \xrightarrow{+e+H^+} Ph_2S + PhH + Hg \qquad (22.18)$$

Таблица 22.3. Потенциалы начала подъема тока и продукты восстановительного расщепления сульфониевых солей на ртутном катоде

Соль [а]	$-E$, В [б]	Продукты расщепления (выход, %)
Me_3SI	1,92	CH_4 (28), Me_2S (26)
Me_2EtSBr	2,10	CH_4 (33), C_2H_6 (1)
Me_2PrSBr	2,21	CH_4 (54)
Me_2(*изо*-Pr)SBr	2,11	CH_4 (16), C_3H_8 (0,7)
Me_2BuSBr	2,15	CH_4 (50), C_4H_{10} (1)
Me_2(*цикло*-C_6H_{11})SBr	2,07	CH_4 (41), *цикло*-C_6H_{12} (2)
$Me_2(PhCH_2)SBr$	2,11	CH_4 (55), MeC_6H_5 (5)
Ph_3SBr	1,07	C_6H_6 (23)
$Me_3S(O)I$	1,90	CH_4 (28), Me_2SO (25)

[а] 0,1 *М* водный раствор. [б] Отн. Ag/AgCl/нас. KCl.

Возможность использования сульфониевых солей в качестве электролита фона. Ранее упоминалось, что применение четвертичных аммониевых солей в качестве электролитов фона дает хорошие результаты. Чтобы определить пригодность сульфониевых солей для этой цели, был синтезирован ряд сульфониевых солей и определены потенциалы начала подъема тока фона [28] (табл. 22.3). В отличие от фосфониевых и арсониевых солей сульфониевые соли предпочтительно отщепляют метильную группу. Даже в случае бромида бензилдиметилсульфония количество образующегося метана в 10 раз превышает количество толуола. Причина такого различия в поведении пока не известна.

Из-за относительно раннего разряда и легкости катодного расщепления сульфониевые соли имеют весьма ограниченное применение в качестве солей фона.

22.1.7. Реакции продуктов катодиого расщепления солей фосфония и сульфония с акцепторами олефинового ряда

При исследовании катодной гидродимеризации активированных олефинов [29—31] была сделана попытка провести реакцию сочетания групп, образующихся при катодном расщеплении фосфониевых и сульфониевых солей, с активированными олефинами (уравнения 22.19—22.21).

$$\overset{+}{A}CH_2E \xrightarrow{+2e} \underset{(3)}{A + \bar{C}H_2E} \qquad (22.19)$$

$$(3) + CH_2{=}CHE' \longrightarrow \underset{(4)}{ECH_2CH_2\bar{C}HE'} \qquad (22.20)$$

$$(4) + H^+ \longrightarrow ECH_2CH_2CH_2E' \qquad (22.21)$$

где A — уходящая группа, например Me_2S, Ph_3P; E и E′ — электрофильные группы (CN, COOR и др.).

Электролиз бромида диметил(цианометил)сульфония [29] в присутствии акрилонитрила приводит к глутародинитрилу (выход 20 %). Однако при электролизе сульфониевых солей (5) в присутствии стирола образуется сложная смесь продуктов, что делает этот метод непригодным для препаративных целей.

$$Me_2\overset{+}{S}(CH_2)_nCN \quad (5)\ n = 2, 3$$

Продукты расщепления, образующиеся из солей цианоалкилтрифенилфосфония, могут захватываться стиролом (уравнения 22.22, 22.23). Возможно также образование ртутьорганических соединений (6). При использовании соли цианометилтрифенилфосфония, не образуется ни продукт сочетания, ни ртутьорганическое соединение.

$$Ph_3\overset{+}{P}(CH_2)_nCN \xrightarrow{+2e} Ph_3P + \overset{-}{C}H_2(CH_2)_{n-1}CN \qquad (22.22)$$

$$PhCH{=}CH_2 + \overset{-}{C}H_2(CH_2)_{n-1}CN \xrightarrow{+H^+} Ph(CH_2)_{n+2}CN \qquad (22.23)$$

$$Hg[(CH_2)_nCN]_2 \quad (6)$$

22.2. Соединения серы

22.2.1. Сульфоны

Сульфоны обычно очень устойчивы, поэтому разрыв связи C—S или восстановление их до тиоэфиров возможно лишь в относительно жестких условиях. Описано [32] восстановление сульфонов с помощью металлов, амальгам, оснований, металлорганических соединений, гидридов, галогенов, хлорангидридов кислот и т. д. Многие сульфоны могут быть расщеплены в довольно мягких условиях никелем Ренея [33], амальгамой натрия [34] или щелочными металлами в жидком аммиаке [35—37]. Полярографические исследования [38—40] впервые показали возможность электрохимического расщепления сульфонов. Позднее с помощью препаративного электролиза [41] было показано, что многие сульфоны могут восстанавливаться до соответствующих сульфиновых кислот на ртутном катоде на фоне хлорида тетраметиламмония (уравнение 22.24). Таким путем могут расщепляться диарил-, алкиларил- и алкилфенилсульфоны. Алифатические сульфоны в реакцию не вступают. Примеры электрохимического расщепления некоторых сульфонов приведены ниже:

Сульфон	Продукты расщепления (выход, %)
Дифенил-	Бензолсульфиновая кислота (87), бензол (62)
Метилфенил-	Бензолсульфиновая кислота (85), метан (84), этан (1,1)
Бензилфенил-	Бензолсульфиновая кислота (90), толуол (32)
Аллил-*п*-толил)-	*п*-Толуолсульфиновая кислота (80), пропен (75)
(2,4,6-Триметилфенил)-фенил-	Бензолсульфиновая кислота (80), мезитилен (88)
Ди(2,4,6-триметилфенил)-	2,4,6-Триметилбензолсульфиновая кислота (74), мезитилен (93)
(4-Метоксифенил)фенил-	Сульфиновые кислоты (80) анизол (16), бензол (54)
Ди(4-метоксифенил)-	4-Метоксибензолсульфиновая кислота (65), анизол (77)
Ди(4-хлорфенил)-	Бензолсульфиновая кислота (77), бензол (74)

$$RSO_2R' \xrightarrow{+2e+H^+} RSO_2^- + R'H \qquad (22.24)$$

На основании этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Несимметричные диарилсульфоны расщепляются таким образом, что заместитель, обладающий бóльшим донорным эффектом, оказывается в сульфиновой кислоте, а другой заместитель образует углеводород.

2. Даже стерически затрудненные диарилсульфоны электрохимически расщепляются с высокими выходами. Однако 2,4,6-триметилфенил(фенил)сульфон восстанавливается до бензолсульфиновой кислоты и мезитилена, т. е. вопреки положению п. 1. Это позволяет сделать вывод, что обычно разрывается та связь C—S, которая обладает наименьшим мезомерным взаимодействием с арильной группой.

3. В незамещенных алкиларилсульфонах не разрывается связь Ar—S. Образуются арилсульфиновые кислоты, алканы и продукты димеризации и диспропорционирования алкильных радикалов.

4. Аллильная и бензильная группы отщепляются практически количественно.

5. При катодном расщеплении алкилбензилсульфонов наблюдаются выходы от умеренных до хороших.

6. Расщепление несимметрично замещенных диарилсульфонов изучено в MeOH на фоне Me_4NCl на катодах из Hg, Pb, Cd, Sn, Al и стеклоуглерода. Определен состав соответствующих смесей продуктов [41а]. В зависимости от материала электрода выходы по току продуктов расщепления сульфонов уменьшаются в ряду: $Hg \gg Cd \approx Pb > Sn \gg Al$, стеклоуглерод. Состав продуктов расщепления не зависит от концентрации деполяризатора и плотности тока. Измеренные потенциалы реакции, характерные для каждого материала катода, обусловливают направление расщепления несимметрично замещенных диарилсульфонов. Было найдено, что фенильные группы с электрофильными заместителями количественно отщепляются от сульфонильной группы, а фенильные группы с заместителями в *орто*-положении отщепляются предпочтительно независимо от материала электрода. Сила связи лиганда, присоединенного к сульфонильной группе, возрастает с увеличением электронодонорной способности заместителей в *пара*- и *мета*-положениях. В зависимости от материала катода образуются различные продукты реакции, которые могут подвергаться дальнейшему восстановлению поразному. Кроме восстановления функциональных групп наблюдается также гидрирование ядра [41а].

7. Согласно данным полярографии и вольтамперометрии, расщепление диарилсульфонов на ртутном катоде в присутствии

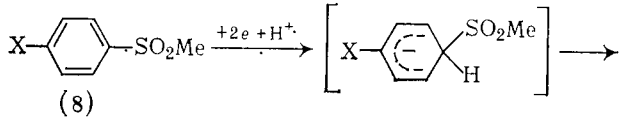
солей тетрааалкиламмония в протонных средах протекает по механизму *ECE*, а в апротонных — по механизму *EEC*. Влияние заместителей в фенильном кольце на потенциал восстановления зависит от их природы и положения и может быть описано уравнением Гаммета [41б].

8. По данным полярографии, арилфенилсульфоны (7) расщепляются по механизму *ECE*; поведение сульфонов зависит от длины цепи алкильного остатка в соли тетрааалкиламмония, используемой в качестве фона. Циклическая вольтамперометрия не обнаруживает обратимости переноса первого электрона при восстановлении 4-цианодифенилсульфона (7; R = CN) в электролите, содержащем в качестве фона соли тетраметиламмония. Обратимость можно обнаружить только при относительно высоких скоростях развертки потенциала, используя бромид тетра-*н*-бутиламмония, или, лучше иодид тетра-*н*-октиламмония. При сравнении циклических вольтамперограмм электрохимического расщепления 4-цианодифенилсульфона в MeOH, содержащем LiCl, $NaClO_4$ и Me_4NCl, видно, что первичный ион-радикал, образовавшийся в результате восстановления, стабилизируется путем образования ионной пары с сильно координирующим Li^+. Стабилизация ионной пары наблюдается, но в меньшей степени, в случае Na^+. Однако с Me_4N^+ стабилизация не имеет места.

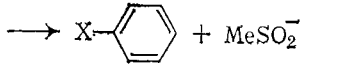
$RC_6H_4SO_2Ph$ (7) R = H, 4-Me, 2(4)-NH_2, 2(4)-OMe, MeO_2C, 4-CN

Состав продуктов реакции, образовавшихся при электрохимическом восстановлении диарилсульфонов, не зависит от типа электролита фона.

Многочисленные полярографические и препаративные электрохимические исследования метиларилсульфонов позволили глубже проникнуть в механизм катодного расщепления сульфонов [42]. Электролиз сульфонов (8; X = электроноакцепторная группа) в водно-спиртовом растворе, вопреки правилу, сформулированному в п. 3, приводит к образованию алкансульфиновых кислот и замещенных ароматических соединений (уравнение 22.25). Предполагают [42а], что реакция протекает по механизму S_N2.



(8)



(22.25)

X= CO_2H, CO_2Me, CO_2Et, $CONH_2$, CN, SO_2Me

В то время как в алкиларилсульфонах [41, 43] и арилвинилсульфонах [44] обычно происходит разрыв связи между алкильным остатком и атомом серы сульфонильной группы, введение алкильного заместителя в *орто*-положение арильного фрагмента

вызывает в некоторых случаях разрыв связи С(арил)—сера; таким образом расщепляется, например, больше 90 % *о-трет*-бутилфенилметилсульфона [45]. Аналогичный разрыв связи обнаружен и в некоторых циклических сульфонах, например в 2,3-дигидробензо[*b*]тиофендиоксиде-1,1 [46].

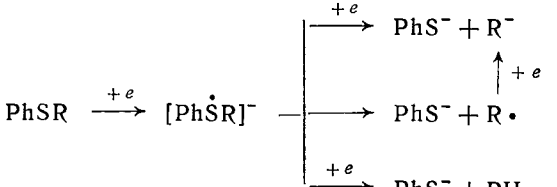
Некоторые сульфоны, например бензилсульфоны или β-дисульфоны [47а, б], могут участвовать в реакциях восстановления в качестве доноров протонов. В результате реакции в большинстве случаев образуется электрохимически неактивный анион субстрата, однако известны и исключения из этого правила [47в].

При селективном удалении аллилфенильной группы в присутствии неактивированной фенильной группы было обнаружено, что применение непрямого электрохимического восстановления с использованием в качестве восстановителя подходящего электрохимически генерированного анион-радикала увеличивает селективность [48].

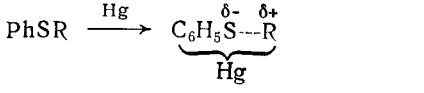
Восстановительное расщепление β-оксосульфонов [69а] и β-оксосульфоксидов [69, б] в ДМФА на ртутном катоде используют на практике для синтеза метилкетонов. В первом случае протекает одноэлектронное восстановление, приводящее к образованию радикала $RCO\dot{C}HR'$ и аниона сульфината $R''SO_2^-$. В большинстве случаев радикал восстанавливается дальше и образует кетон. В некоторых случаях обнаружены небольшие количества димеров, образовавшихся из радикалов. Интересно, что при анодном окислении карбанионов $RCO\bar{C}HR'$ (см. гл. 21) образуются те же димеры, что и в данном случае в процессе восстановления. Поскольку на аноде происходит окисление иона $R''SO_2^-$ до нереакционноспособного иона $R'SO_3^-$, можно использовать ячейку без диафрагмы.

22.2.2. Сульфиды

Расщепление сульфидов, например PhSR, происходит только при очень отрицательных потенциалах [49] в растворах бромида тетра-*н*-бутиламмония в ДМФА (уравнение 22.26). Если R — вторичная или третичная алкильная группа, то скоростьопределяющей стадией может быть предшествующая диссоциация тиоэфира на поверхности ртути (уравнение 22.27).



(22.26)



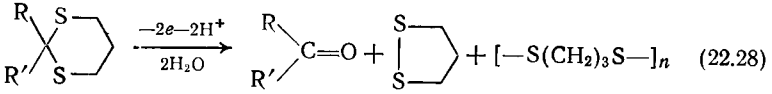
(22.27)

Потенциалы полуволн некоторых алкиларил- и диарилсульфидов приведены ниже (отн. Ag/AgCl/нас. KCl):

	$-E_{1/2}$, В		$-E_{1/2}$, В
$(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)_2S$	2,738	Ph_2S	2,549
PhSEt	2,734	$PhSCH_2CN$	2,351
$PhSCH_2Ph$	2,569	$PhSCH_2\overset{+}{N}Me_3$	2,125

22.2.3. Дисульфиды *

При анодном окислении *гем*-дисульфидов возможен разрыв связи углерод — сера [70]; в присутствии воды образуется карбонильная группа. Эту реакцию использовали для удаления защитных групп [71]. Анодное окисление производного 1,3-дитиана на платиновом электроде в водном ацетонитриле протекает в соответствии с уравнением (22.28).



(22.28)

Связь S—S может быть разорвана как при окислении, так и при восстановлении. Связь S—S обычно способна восстанавливаться, и такие соединения, как ди-, три- и тетрасульфиды [72] и тиосульфонаты [73] обычно дают волны на полярограммах.

Дисульфиды легко восстанавливаются до тиолов. Тиогликолевая кислота [74] получается с высоким выходом из дитиогликолевой кислоты при ее восстановлении на свинцовом катоде [при —0,55 В (отн. нас. КЭ)] в 2 н. серной кислоте. Этот процесс представляет собой один из немногих примеров проведения реакции при контролируемом потенциале еще до изобретения потенциостатов.

Реакции дисульфидов в присутствии алкилирующих или ацилирующих агентов дают с хорошими выходами *S*-алкилированные или *S*-ацилированные продукты [75]. При восстановлении в присутствии кислорода может образоваться сульфиновая кислота [76].

Окисление дифенилдисульфида в смеси ледяной уксусной и концентрированной хлороводородной кислот на платиновом аноде дает бензолсульфокислоту [77]. Окисление фенилэтилсульфида также приводит к бензолсульфокислоте [77].

Эфиры тиосульфокислот являются промежуточными продуктами при восстановлении ароматических сульфонилхлоридов [78, 79]. В смеси серной кислоты и этанола на ртутном катоде эти эфиры восстанавливаются до дисульфидов. Дисульфиды являются продуктами восстановления замещенных бензолсульфонилхлоридов; в данном случае дисульфид удалось выделить вследствие его нерастворимости. Если создаются условия, обеспечивающие наличие достаточной концентрации дисульфида в растворе, например, высокая температура, то дисульфид восстанавливается до тиола.

* Раздел написан Х. Лундом.

22.2.4. Сульфонамиды и карбоксамиды

Описано [50] электрохимическое восстановление карбоксамидов на свинцовом катоде в концентрированной серной кислоте. В этих условиях карбонильная группа восстанавливалась преимущественно до метиленовой, образование спирта и амина происходило только с низким выходом. Однако при проведении процесса на ртутном катоде на фоне солей тетраалкиламмония эта реакция, протекающая с потреблением четырех электронов на молекулу, становится основной [51] (уравнение 22.29).

$$RCONHR' \xrightarrow{+4e+4H^+} RCH_2OH + R'NH_2 \qquad (22.29)$$

Состав продуктов восстановительного расщепления некоторых карбоксамидов на ртутном катоде на фоне хлорида тетраметиламмония [51] приведен ниже:

	Продукты реакции (выход, %)
N-Гексилбензамид	Гексиламин (66), бензиловый спирт (69)
N-Бензилбензамид	Бензиламин (70), бензиловый спирт (67)
Бензанилид	Анилин (94), бензиловый спирт (53), бензальдегид (4 %)
N-Бензоилпиперидин	Пиперидин (78), бензиловый спирт (76)
N-Бензоилмезидин	Мезитиламин (81), бензиловый спирт (80)

Как видно из приведенных данных, наиболее легко расщепляются амиды ароматических карбоновых кислот. Амиды алифатических карбоновых кислот расщепляются только в том случае, если они имеют *N*-арильный заместитель. Успешное расщепление *N*-бензоилмезидина указывает на то, что стерические факторы не затрудняют перенос электрона.

Необходимо упомянуть, что ароматические амидины восстанавливаются до первичных аминов и аммиака с потреблением четырех электронов [52] (уравнение 22.30). Алифатические и арилаллиламидины не восстанавливаются вплоть до потенциала —1,9 В (отн. нас. КЭ).

$$ArC(=NH)NH_2 \xrightarrow{+4e+3H^+} ArCH_2NH_2 + NH_3 \qquad (22.30)$$

Первичные, вторичные и третичные алифатические карбоксамиды при электрохимическом восстановлении в жидком метиламине, содержащем LiCl, образуют спирты с выходами 70—80 % [53] (уравнение 22.31). В присутствии этанола выход спиртов уменьшается приблизительно до 15 %; одновременно увеличивается количество метилиминоалкана, образующегося при реакции промежуточного продукта — альдегида и метиламина.

$$RCONH_2 \xrightarrow[LiCl-MeNH_2]{+4e} RCH_2OH + NH_3 \qquad (22.31)$$

Сульфонамиды можно расщепить при восстановлении как в щелочных, так и в кислых средах [54]. После того как с помощью полярографии была показана эта возможность, был исследован гидрогенолиз сульфонамидов на ртутном катоде; в качестве электролита фона использовали соли тетраметиламмония [51]. Обнаружено, что амиды ароматических сульфокислот, как это ни странно, расщепляются с высоким выходом до аминов и сульфиновых кислот (уравнение 22.32).

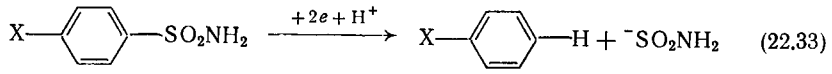
$$ArSO_2NHR \xrightarrow{+2e+2H^+} ArSO_2H + RNH_2 \qquad (22.32)$$

Выходы продуктов расщепления некоторых *N*-замещенных толуолсульфонамидов ($Ar = MeC_6H_4$) на ртутном катоде на фоне хлорида тетраметиламмония [51] приведены ниже (в %):

R	RNH_2	$ArSO_2H$
C_6H_{11}	94	97
2,6-$Me_2C_6H_3$	92	94
Ph	88	87
$PhCH_2$	64	90

При гидрогенолизе сульфонамидов стерические затруднения не сказываются. Например, аренсульфонамиды с объемистыми заместителями в положениях 2, 6 превращаются с высоким выходом в сульфиновые кислоты и амины. Анилиды алифатических сульфокислот электрохимически не расщепляются.

Сульфонамиды $XC_6H_4SO_2NH_2$, в которых X — сильная электроноакцепторная группа, можно расщепить. Однако расщепление идет не по связи S—N, а по связи C—S (уравнения 22.33, 22.34). Считают [42б], что в данном случае, как и в случае сульфонов, реакция протекает по механизму S_N2.



$$X = CO_2H,\ CO_2Me,\ CN,\ SO_2NH_2$$

$$^-SO_2NH_2 + H_2O \longrightarrow HSO_3^- + NH_3 \qquad (22.34)$$

Потенциалы восстановления сульфонамидов и карбоксамидов и селективность их расщепления [55]. Потенциалы восстановления сульфонамидов и карбоксамидов в очень сильной степени зависят от природы заместителей в их молекулах.

Влияние заместителей настолько велико, что становится возможным селективное отщепление одной ацильной группы из диацилзамещенного соединения или же расщепление одного вещества из смеси веществ, способных к восстановлению.

Потенциалы полуволн некоторых сульфон- и карбоксамидов на ртутном капающем электроде [отн. Ag/AgCl/нас. KCl; 25 °C; 1 *мМ* раствор амида, 0,1 *М* раствор в EtOH Me_4NCl (*I*) или Me_4NOH (II) [55] приведены ниже (в В; с точностью ±0,01—0,03 В):

№ п/п	Амид	I	II	№ п/п	Амид	I	II
1	$PhSO_2NH_2$	2,15	2,28	11	*n*-$MeC_6H_4CONHPh$	2,08	2,07
2	*n*-$MeC_6H_4SO_2NH_2$	2,20	2,36	12	*n*-$MeOC_6H_4CONHPh$	2,11	2,11
3	*n*-$H_2NC_6H_4SO_2NH_2$	2,33	≈2,4	13	*n*-$ClC_6H_4CONHPh$	1,90	1,92
4	$PhSO_2NHPh$	2,07	2,18	14	*м*-$F_3CC_6H_4CONHPh$	1,86	1,86
5	$PhSO_2NMePh$	1,90	1,87	15	$PhCONHC_6H_4Cl$-*n*	1,95	1,94
6	$PhSO_2NPh_2$	1,64	1,66	16	$PhCONHC_6H_3Cl_2$-2,4	1,91	1,90
7	$PhCONH_2$	2,15	2,17	17	PhCONMePh	1,93	1,91
8	*n*-$MeC_6H_4CONH_2$	2,32	2,30	18	$PhCONPh_2$	1,83	1,81
9	*n*-$MeOC_6H_4CONH_2$	2,33	2,32	19	*n*-$MeC_6H_4CONPh_2$	1,90	1,90
10	PhCONHPh	2,02	2,01	20	*n*-$MeOC_6H_4CONPh_2$	1,93	1,93

На основании этих данных можно сделать следующие выводы.

1. Уменьшение основности аминных компонентов приводит к сдвигу $E_{1/2}$ в положительную сторону (ср. $E_{1/2}$ для соединений 7, 10, 17, 18 и соединений 1, 4, 5 и 6).

2. $E_{1/2}$ *N*-незамещенных и *N*-монозамещенных сульфонамидов в значительной мере зависит от pH, причем в щелочной области $E_{1/2}$ всегда отрицательнее, так как в этих условиях увеличивается электронная плотность на сульфонамидном анионе.

3. Заместители как в кислотной, так и в аминной части влияют на потенциалы восстановления по-разному (ср. $E_{1/2}$ для соединений 1—3, 7—12, 18—20 и соединений 10, 13—16; см. выше).

Таким образом, электронодонорные группы в кислотном и аминном компонентах сдвигают $E_{1/2}$ к более отрицательным значениям, что затрудняет катодное расщепление. Электроноакцепторные группы оказывают противоположное влияние. Для $E_{1/2}$ замещенных бензанилидов 4-$RC_6H_4CONHPh$ справедлива гамметовская корреляция.

Селективное отщепление ацильных групп и потенциалы восстановления. Если потенциалы восстановления ацильных групп различных соединений или же в различных положениях одного и того же соединения различаются по крайней мере на ≈0,2 В, то в этом случае можно селективно удалить ацильную группу, отщепляющуюся при более положительном потенциале. Электролиз проводят в обычных условиях: растворитель — вода, спирт или их смеси: электролит фона — хлорид или гидроксид тетраметиламмония; катод — ртуть. Особенностью электролиза является то, что пропускают количество электричества, необходимое для отрыва только одной ацильной группы.

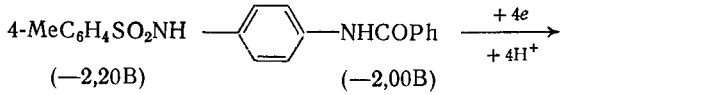
Определение соотношения продуктов восстановления амидов позволяет оценить селективность расщепления. При электролизе эквимольной смеси двух амидов первым обычно расщепляется амид с менее отрицательным потенциалом полуволны. Так, в смесях с бензанилида I ($E_{1/2} = -2{,}02$ В) с различными амидами II

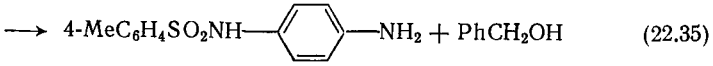
после электролиза найдены оба исходных вещества в различных соотношениях:

Амид II	$-E_{1/2}$	I : II
N-Метил-*n*-толуолсульфонанилид	1,94	1,2 : 1
Бензолсульфонанилид	2,18	1 : 8
n-Толуолсульфонаиилид	2,23 [а]	1 : 24[а]
4-Гидроксибеизанилид	2,23 [а]	1 : 9[а] (1 : 2)[б]

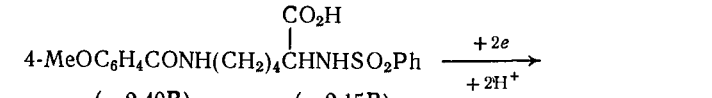
[а] Причина различных соотношений при одном и том же потенциале не ясна.
[б] Для смеси 4-гндроксибензанилида с 4-метоксибензаннлндом, $E_{1/2} = -2{,}11$ В.

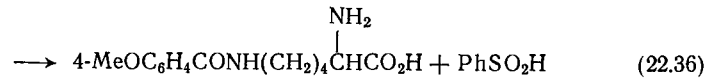
Селективное расщепление амидов можно проиллюстрировать уравнениями (22.35) и (22.36); выходы продуктов этих реакций составляют ≈90 % в расчете на прореагировавшие исходные вещества. С помощью тонкослойной хроматографии среди продуктов реакции (22.36) обнаружены следы лизина.





(22.35)





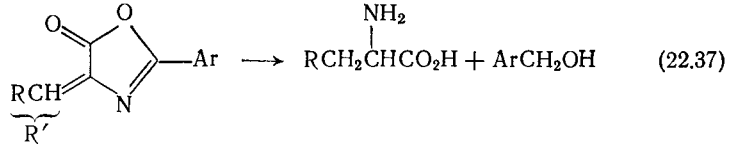
(22.36)

Ароильные и арилсульфонильные группы в качестве защитных групп при синтезе пептидов [51]. Ароильные и арилсульфонильные группы не могут быть использованы в качестве защитных групп при синтезе пептидов, так как их нельзя отщепить при сольволизе с сохранением пептидной связи. Однако электрохимический гидрогенолиз позволяет проводить отщепление арилсульфонильных групп (в виде сульфиновых кислот) и ароильных групп (в виде спиртов). При проведении реакции подобным образом сохраняются как пептидная связь, так и конфигурация асимметричных центров. Выходы продуктов гидрогенолиза некоторых ацилированных α-аминокислот, а также ди- и трипептидов [51], приведены ниже (приведены выходы выделенных, хроматографически чистых соединений):

Тозил-*L*-(—)-тирозин	96	Тозилглицин-*DL*-триптофан	98
Тозил-*DL*-метионин	87	Бензоилглицилглицин	76
Тозилглицилглицин	91	Бензоил-*DL*-метионин	77
Тозилглицил-*DL*-метионин	87	Бензоилглицил-*DL*-метионин	68
Тозилглицил-*DL*-аланин	89	Бензоилглицил-*DL*-фенилаланин	63
Тозилглицил-*L*-(—)-фенилаланин	93	Карбобензокси-*DL*-фенилаланин	0
Тозил-*DL*-аланилглицин	89	Формил-*DL*-фенилаланин	0
Тозил-*S*-бензоил-*L*-(—)-цистин	86		

Электрохимический метод расщепления связи имеет следующие преимущества. Защитные группы могут быть удалены в интервале температур от 0 до 20 °С; толуолсульфонильные (или бензоильные) производные аминокислот, дипептидов и олигопептидов в отличие от самих пептидов хорошо растворимы в спирте, поэтому при электролизе спиртовых растворов выпадают в осадок очень чистые пептиды; продукты восстановления (сульфиновые кислоты или бензиловый спирт), образующиеся из защитных групп, растворимы в спирте и поэтому не влияют на последующую обработку; *N*-формильные и *N*-бензилоксикарбонильные группы электрохимически не отщепляются; этот факт важен для составления плана синтеза пептидов; *S*-бензильные группы электрохимически не отщепляются, если имеются другие защитные группы, восстанавливающиеся при более положительном потенциале.

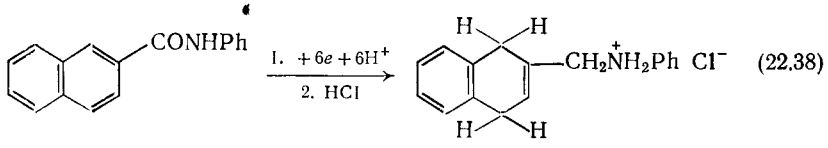
При электрохимическом восстановлении азлактонов, которые можно рассматривать как *N*-ацилированные соединения с ненасыщенной связью в боковой цепи, отщепляется «ацильная» группа; одновременно происходит насыщение двойной связи [56] (уравнение 22.37).



(22.37)

При $R' = PhCH$, $4\text{-}HOC_6H_4CH$, Me_2C, Me_2CHCH выходы аминов составляют соответственно 50—60, 50—60, ≈30 и 75—80 %. Однако арильный заместитель не всегда удаляется количественно; так, из 4-бензилиден-2-фенилоксазолона-5 ($R' = PhCH$) образуются фенилаланин и *N*-бензилфенилаланин (≈20 %).

β-Нафтоильная группа не пригодна в качестве защитной группы. В обычных условиях проведения электролиза из β-нафтоиланилида образуются анилин (43 %) и производное 1,4-дигидронафталина (29 %) (уравнение 22.38).



(22.38)

22.2.5. Эфиры сульфокислот

Эфиры ароматических сульфокислот способны подвергаться электрохимическому расщеплению. Поскольку эфиры сульфокислот жирного ряда электрохимически не расщепляются, а восстановление смеси эфиров алифатических и ароматических сульфокислот литийалюминийгидридом протекает не селективно, то

Таблица 22.4. Восстановительное расщепление эфиров некоторых оптически активных спиртов и п-толуолсульфокислоты [57]

Исходный спирт	Выход спирта после восстановления эфира, %	$[\alpha]_{516}^{21}$ спирта		$[\alpha]_{578}^{21}$ спирта	
		до этерификации	после восстановления эфира	до этерификации	после восстановления эфира
(—)-Ментол	73	—57,9	—57,2	—51,2	—50,7
(—)-Борнеол [a]	95	—33,3	—33,9	—29,2	—29,5
Холестерин	95	—45,7	—45,3	—40,0	—36,6

[a] Оптически обогащенный.

в данном случае электрохимический метод является перспективным способом синтеза.

Продукты, образующиеся при электрохимическом расщеплении некоторых толуолсульфонатов $MeC_6H_4SO_2OR$ на ртутном катоде [51], приведены ниже:

R	Продукт реакции (выход, %)
Me	$MeC_6H_4SO_2H$ (90)
цикло-C_6H_{11}	$MeC_6H_4SO_2H$ (94), *цикло*-$C_6H_{11}OH$ (81)
Ph	$MeC_6H_4SO_2H$ (91)
$PhCH_2$	$MeC_6H_4SO_2H$ (99), $PhCH_2OH$ (85)

Для понимания механизма реакции важен тот факт [57], что оптически активные эфиры толуолсульфокислот, в которых толуолсульфогруппа расположена в хиральном центре, электрохимически расщепляются с сохранением конфигурации. Поэтому электрохимический метод дополняет процесс сольволиза, при котором происходит рацемизация или инверсия.

Результаты катодного расщепления некоторых оптически активных эфиров толуолсульфокислоты приведены в табл. 22.4. При сопоставлении вращения исходных спиртов и спиртов, полученных после катодного расщепления соответствующих толуолсульфонатов, видно, что они очень близки. На основании того факта, что при расщеплении сохраняется конфигурация, можно сделать вывод, что электроны присоединяются к части молекулы, содержащей $ArSO_2^-$, и не затрагивают связь C—O.

При катодном расщеплении эфиров сульфокислот в апротонных средах происходит разрыв связей C—S и C—O. Например, при электрохимическом восстановлении алкилтолуолсульфонатов в ацетонитриле на электродах из Hg или C образуется толуол, а также *п*-толуолсульфиновая кислота и соответствующий спирт. Предложен [58] механизм, объясняющий образование перечисленных продуктов (уравнения 22.39—22.45).

$$\underset{(9)}{n\text{-}MeC_6H_4SO_2OR} \xrightarrow{+e} \underset{(10)}{[n\text{-}MeC_6H_4SO_2OR]^{-\bullet}} \qquad (22.39)$$

$$(10) \xrightarrow[-RSO_2^-]{} [n\text{-}MeC_6H_4]\bullet \xrightarrow{+e} [n\text{-}MeC_6H_4]^- \qquad (22.40)$$

$$(10) \xrightarrow[-RO^-]{} [n\text{-}MeC_6H_4SO_2]\bullet \xrightarrow{+e} \underset{(11)}{n\text{-}MeC_6H_4SO_2^-} \qquad (22.41)$$

$$(11) + H^+ \longrightarrow C_6H_5Me \qquad (22.42)$$

$$RO^- + H^+ \longrightarrow ROH \qquad (22.43)$$

$$RO^- + (9) \longrightarrow ROR + n\text{-}MeC_6H_4SO_3^- \qquad (22.44)$$

$$RSO_2^- + H_2O \longrightarrow ROH + HSO_3^- \qquad (22.45)$$

22.2.6. Эфиры ароматических *S*-тиокарбоновых кислот

В отличие от эфиров ароматических карбоновых кислот, восстанавливающихся на ртути до спиртов только с низкими выходами [57], соответствующие эфиры *S*-тиокарбоновых кислот («активные эфиры») восстанавливаются гораздо легче [57]. Благодаря этому ароильные группы можно использовать для защиты SH-групп.

Выходы тиолов при восстановительном расщеплении соответствующих эфиров *S*-тиобензойной кислоты (10 *мМ* раствор эфира, 30 *мМ* раствор Me_4NCl) [52] приведены ниже (в %; Cbz — бензоилоксикарбонильная, Boc-*трет*-бутоксикарбонильная группы):

PhSH	91	Cbz-Cys-Gly-OH	79
$PhCH_2SH$	85	Cbz-Leu-Cys-Gly-OH	81
Cbz-Cys-OH	87	Boc-His-Leu-Cys-OH	80
H-Cys-OH	83		

22.2.7. Тиоцианаты *

При восстановлении тиоцианатов протекают электродные реакции двух типов. 2-Тиоцианатоацетофеноны [59] восстанавливаются с потреблением двух электронов и образованием соответствующего ацетофенона и тиоцианат-иона. Точно так же ведет себя тиоцианатоизопропилфенилкетон (уравнение 22.46). В случае большинства других тиоцианатов восстановление приводит к отрыву цианид-иона. Потенциал полуволны почти не зависит от pH. При препаративном электролизе на ртутном катоде получен тиол [60] (уравнение 22.47).

$$PhCOCMe_2SCN \xrightarrow[-^-SCN]{+2e} [PhCOCMe_2]^- \xrightarrow{+H^-} PhCOCHMe_2 \qquad (22.46)$$

$$RSCN \xrightarrow{+2e} RS^- + {}^-CN \qquad (22.47)$$

С помощью микрокулонометрии [61] на капающем ртутном электроде определено, что число электронов, участвующих в реакции, составляет $\approx 1{,}3$. Предполагают, что первоначально образовавшийся анион-радикал теряет цианид-ион и взаимодей-

* Раздел написан Х. Лундом.

ствует со ртутью с образованием ртутьорганической соли. Эта соль диффундирует от электрода или восстанавливается до тиола.

22.3. Элиминирование α-заместителей в циано- и карбоксисоединениях

α-Ацилокси-α-арилацетонитрилы могут быть восстановлены на ртутном катоде до соответствующих арилацетонитрилов [63] (уравнение 22.48). Природа ацильного остатка и природа заместителей в арильной группе влияют на потенциалы полуволны, как и следовало ожидать: электронодонорные группы сдвигают потенциал в отрицательную сторону, а электроноакцепторные группы — в положительную. При препаративном электролизе арилацетонитрилы образуются с выходами 57—72 %.

$$\mathrm{ArCH(OCOR)CN} \xrightarrow{+2e+2H^+} \mathrm{ArCH_2CN + RCO_2H} \qquad (22.48)$$

Кетоны ArCOCRR′X (R,R′ = H, Alk, Ar; X = Cl, OH, OMe, OPh, OCOR, SPh, SCN, ONO_2; один из примеров см. уравнение 22.49) дают две полярографические волны, по крайней мере в кислой среде. Волна, расположенная при более положительных потенциалах, связана с восстановительным замещением группы X на атом H; второй волне соответствует восстановление карбонильной группы [64] (уравнение 22.49). Препаративный электролиз при потенциалах первой волны приводит к образованию кетонов с хорошими выходами (при X = H).

$$\mathrm{PhCOCH_2OCOMe} \xrightarrow{+2e+2H^+} \mathrm{PhCOMe + MeCO_2H} \qquad (22.49)$$

β-Оксосульфоксиды, являющиеся промежуточными соединениями при синтезе метилкетонов из эфиров карбоновых кислот и диметилсульфоксида [65], могут быть превращены (при постоянном потенциале) в метилкетоны [66] (уравнение 22.50).

$$\mathrm{RCOCH_2SOMe} \xrightarrow{+4e+4H^+} \mathrm{RCOMe + MeSH + H_2O} \qquad (22.50)$$

22.4. Расщепление трифенилфосфина и его оксида

При исследовании электрохимического восстановления трифенилфосфина [67] на основе полярографических, вольтамперометрических и кулонометрических экспериментов был предложен механизм реакции (уравнение 22.51). В дальнейшем этот механизм был подтвержден препаративным электролизом трифенилфосфина; окисление продуктов расщепления приводит к дифенилфосфиновой кислоте и бифенилу. Однако механизм катодного восстановления трифенилфосфиноксида еще не выяснен [67]. Препаративный электролиз приводит к различным продуктам восстановления, содержащим частично восстановленные фенильные группы.

$$\mathrm{Ph_3P} \xrightarrow{+e} \mathrm{Ph_3P^{-\bullet}} \longrightarrow \mathrm{Ph_2P^- + Ph^\bullet} \qquad (22.51)$$

$$\mathrm{Ph_2P^-} \xrightarrow{+H^+} \mathrm{Ph_2PH}$$

$$\mathrm{Ph^\bullet} \longrightarrow {}^1/_2\mathrm{Ph{-}Ph}$$

Можно достоверно показать, что при катодном восстановлении дибензилфенилфосфиноксида происходит частичное восстановление фенильной группы [68]: с выходом 60 % образуется дибензилциклогексадиенилфосфиноксид; положение двойной связи не установлено. При каталитическом гидрировании он образует дибензилциклогексилфосфиноксид (уравнение 22.52).

$$\mathrm{PhP(O)(CH_2Ph)_2} \xrightarrow{+2e+2H^+} \mathrm{C_6H_7P(O)(CH_2Ph)_2} \xrightarrow{4H/Pd} \mathrm{C_6H_{11}P(O)(CH_2Ph)_2} \qquad (22.52)$$

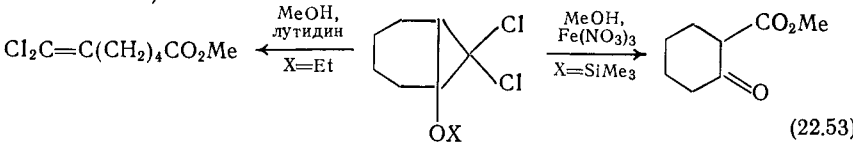
22.5. Расщепление одинарных связей

В этом разделе рассмотрены реакции, приводящие к разрыву одинарной связи независимо от того, произошел ли этот разрыв в результате медленной последующей химической реакции или на стадии переноса электрона. Реакции классифицированы в соответствии с видом одинарной связи.

22.5.1. Связь углерод—углерод

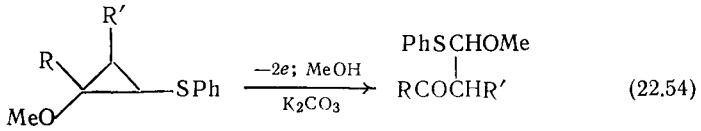
Разрыв связи углерод — углерод может происходить как при катодной, так и при анодной реакциях. При неконтролируемом анодном окислении многие органические вещества в конечном результате превращаются в диоксид углерода и воду. При этом происходит разрыв связей C—C. Однако ниже будут рассмотрены только те реакции окисления, в результате которых не происходит столь глубокого распада.

Анодное расщепление. При анодном окислении возможно раскрытие циклопропановых колец. Разрыв той или иной связи зависит от природы заместителей и условий эксперимента. Так, 7,7-дихлор-1-этоксибицикло[4.1.0]гептан [80] при анодном окислении в метаноле, содержащем лутидин, на аноде из углерода образует метил-7,7-дихлоргептен-6-оат, тогда как 1-триметилсилокси-7,7-дихлорбицикло[4.1.0]гептан [81] при окислении в метаноле при температуре −10 ÷ −13 °C в присутствии нитрата железа(III) дает 2-метоксикарбонилциклогексанон (уравнение 22.53).



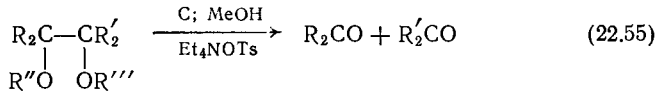
(22.53)

Анодное окисление 1-метокси-2-фенилтиоциклопропанов [82] в метаноле в присутствии карбоната калия приводит к разрыву связи C-1—C-2 с образованием 2-[метокси(фенилтио)метил]алканона (уравнение 22.54).



(22.54)

Вицинальные гликоли и их моно- или диалкиловые простые эфиры могут быть окислены в метаноле на аноде из углерода до карбонильных соединений [83а] (уравнение 22.55). Эта реакция не имеет стереохимических ограничений, которые обычно существуют при реакциях расщепления, проводимых с помощью окислителей. 1,3-Дигидроксисоединения не расщепляются, за исключением соединений с высокой стерической напряженностью.

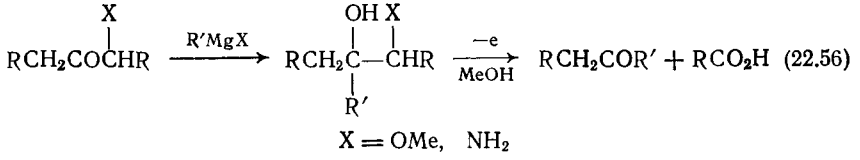


(22.55)

Симметричные кетоны можно получать путем алкилирования метилметоксиацетата металлорганическим соединением с последующим анодным окислением образовавшегося диалкилметоксиметилметанола [83б].

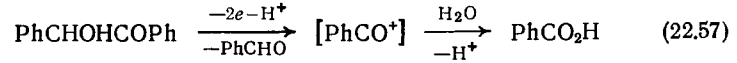
Довольно странное явление наблюдалось при окислении рацемической и *мезо*-форм 4,4′-дигидроксигидробензоина на аноде из малоуглеродистой стали при pH 13,5. В этих условиях окислялась с измеримой скоростью только рацемическая форма с образованием *п*-гидроксибензальдегида [84].

Несимметричные кетоны можно получить из симметричных кетонов анодным окислением эфиров их енольной формы до α-метоксикетонов [85] с последующим взаимодействием с магнийорганическим соединением и анодным окислением монометилового эфира гликоля; другой вариант состоит в окислительном аминировании кетона, последующем взаимодействии с магнийорганическим соединением и анодном окислении (уравнение 20.56).



(22.56)

Один из путей, позволяющих избежать глубокого анодного разложения органических соединений, состоит в использовании ацетона в качестве среды при проведении реакции. Этот метод хорошо известен для химического окисления, например, с помощью $KMnO_4$. Так, бензоин [86] в ацетоне, содержащем серную кислоту и небольшое количество воды, расщепляется главным образом до бензальдегида (35 %) и бензойной кислоты (45 %) (уравнение 22.57); образуются также небольшие количества бензила (5 %) и смолы (10 %). По-видимому, бензил не является промежуточным соединением, так как при окислении бензила в тех же условиях образуется только бензойная кислота с выходом 67 % [86].

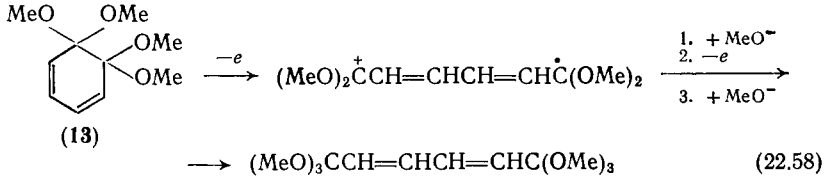


(22.57)

Вицинальные три- или тетраметоксисоединения также можно расщепить окислением на аноде. Так, 1,1,2-триметоксициклогексан, полученный при электрохимическом окислении эфира енольной формы циклогексанона, может быть окислен до эфира (12) [87].

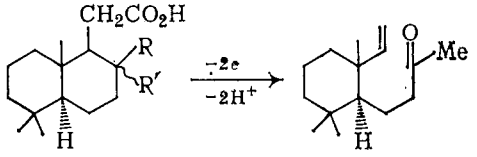
$(MeO)_2CH(CH_2)_4CO_2Me$ (12)

Окисление диметилового эфира резорцина [88] в метанольном растворе KOH приводит к 5,5,6,6,-тетраметоксициклогексадиену-1,3 (13), гексаметил-*цис,цис*-ортомуконату (14) и другим продуктам. При анодном окислении соединения (13) может быть получен ортоэфир (14) (выход 77 %) (уравнение 22.58). Интересно отметить, что образуется только наименее устойчивый *цис,цис*-изомер. Этот факт указывает на то, что образуются короткоживущие промежуточные соединения или же что строение продукта определяется адсорбцией промежуточных соединений на электроде. Возможно одновременное влияние обоих факторов.



(22.58)

Электролиз γ-гидроксикислоты (15а) в таких условиях, когда возможно протекание реакции Кольбе (см. гл. 15), приводит к образованию ненасыщенного кетона (16) и некоторого количества продуктов сочетания, образующихся по реакции Кольбе [89, 90]. Электросинтез Кольбе с использованием вицинальных



(22.59)

(15а) R = Me, R′ = OH

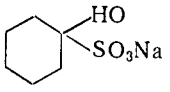
(15б) R = OH, R′ = Me

(15в) R = Me, R′ = OAc

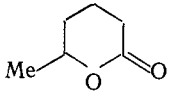
(16)

дикарбоновых кислот можно применить для введения двойной связи. Примером может служить образование 2-азабицикло[2.2.2]октадиен-5,7-она-3 из 2-аза-3-оксобицикло[2.2.2]октен-7-дикарбоновой-5,6 кислоты [90]. Соединение **(15б)** также дает продукт расщепления **(16)**, тогда как ацетоксикислота производное **(15в)** при электролизе образует соответствующий продукт реакции Кольбе. Продуктов расщепления соединения **(14)** или его енолацетата не было обнаружено. Механизм реакции не доказан. Радикал, возникающий при декарбоксилировании первично образовавшегося радикала, может или терять атом водорода (при этом надрывается связь углерод — углерод), или окисляться далее до иона карбения, который далее расщепляется с потерей протона. Считают, что первый случай более вероятен [90], так как таким образом легче объяснить, почему не расщепляется ацетоксипроизводное.

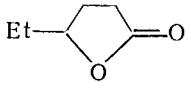
Раскрытие кольца, которое, как предполагали, происходит через первоначально образовавшийся радикал, обнаружено при анодном окислении продукта присоединения **(17)** бисульфита натрия к циклогексанолу, из которого были выделены лактоны **(18)** и **(19)** в отношении 2 : 3. Электролиз метанольного раствора продукта **(17)** дает в качестве основного продукта метил-5-метоксигексаноат [91]. Производные циклопентанола подвергаются электролизу аналогичным образом.



(17)



(18)



(19)

Кетоны с разветвленными заместителями в α-положении подвергаются анодному расщеплению на платиновом электроде в ацетонитриле, содержащем $LiClO_4$ [92]. Был предложен механизм (по аналогии с данными фотохимии и масс-спектроскопии), предполагающий генерирование иона карбения при α-расщеплении катион-радикала кетона (уравнение 22.60).

$$R_3CCOMe \xrightarrow{-2e} R_3C^+ + MeCO^+ \xrightarrow[H_2O]{MeCN} R_3CNHCOMe + MeCO_2H \qquad (22.60)$$

Катодное расщепление. Возможно восстановление пинаконов, содержащих хотя бы одну электрохимически активную группу в α-положении относительно спиртовой группы. В протонных средах происходит разрыв связей С—О и центральной связи С—С, приводящий к образованию углеводорода. В сильноосновных средах пинакон расщепляется на анион-радикал и исходный кетон [93]. Основание может быть генерировано электрохимически. Аналогичное расщепление происходит при восстановлении 9,9′-биантрила в ДМФА. В этом случае анион-радикал устойчив, а в дианионе происходит разрыв связи [95].

Другой тип расщепления при электролизе наблюдается как медленная стадия при восстановлении в ДМСО некоторых β-дикетонов [94]. Первоначально образовавшиеся радикалы димеризуются, давая пинакон, который расщепляется по реакции, обратной альдольной конденсации до α-дикетона. Эта реакция катализируется основанием, генерируемым в процессе электролиза. 1,3-Дифенилпропандион-1,3 восстанавливается в ДМСО (уравнение 22.61). Далее бензил восстанавливается до ион-радикала.

$$2PhCOCH_2COPh \xrightarrow[-2A^-]{+2e\ +2HA} [PhC(OH)CH_2COPh]_2 \xrightarrow{[A^-]} \longrightarrow PhCOCOPh + 2MeCOPh \qquad (22.61)$$

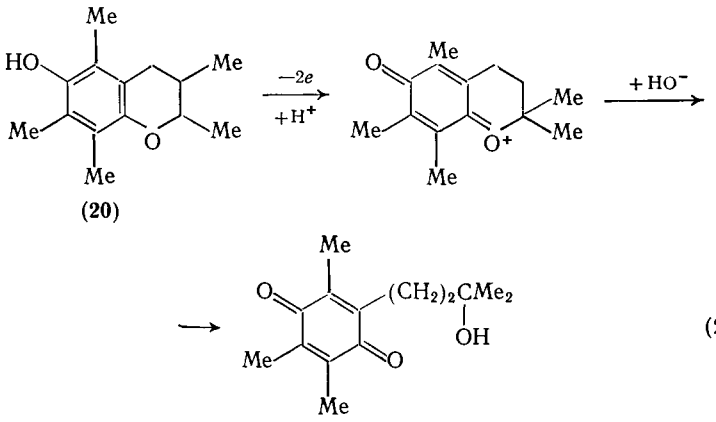
HA — кислота

Электрохимическое расщепление связи углерод — углерод обнаружено в случае некоторых ароматических нитрилов, у которых ароматическое кольцо имеет дефицит π-электронов из-за присутствия в кольце гетероатома или из-за наличия электроноакцепторного заместителя. Движущей силой расщепления является выигрыш в энергии резонанса при повторном установлении ароматичности кольца в сочетании со стабильностью цианид-иона. Восстановление 2- и 4-цианопиридинов в кислой среде приводит к аминометилпиридинам, тогда как в щелочной среде образуются пиридин и цианид-ион [96—98]. Бензонитрилы, содержащие электроноакцепторные заместители, такие, как циано- или этоксикарбонильную группу в *мета*- или *пара*-положении по отношению к цианогруппе, также расщепляются с потерей цианид-иона [99].

22.5.2. Связь углерод—кислород

Анодное расщепление. Давно было замечено [100], что как моно- и диэтиловые эфиры гидрохинона при анодном окислении в разбавленной серной кислоте дают хинон, который, по-видимому, возникает в результате нуклеофильного взаимодействия воды с первоначально образовавшимся продуктом окисления. Аналогично окисление в ацетонитриле диметоксидурола [101] дает дурохинон, а не продукт окисления боковой цепи, как в случае *п*-метокситолуола.

Особой реакцией этого типа является окисление 6-гидрокси-2,2,5,7,8-пентаметилхромана **(20)**; согласно данным вольтамперометрии, полагали, что реакция протекает по уравнению (22.62) [102]. Позднее окислением при постоянном потенциале в ацетонитриле или смеси ацетонитрил — уксусная кислота, содержащих ацетат натрия, была доказана обратимость данной реакции [103].



(20)

(22.62)

Бензиловые спирты [104] и их эфиры [105] могут быть окислены на аноде (уравнение 22.63). Это используют для анодного удаления защитных групп. Для защиты гидроксигруппы желательно использовать анизиловые эфиры, так как они окисляются при относительно низком потенциале (1,65 В отн. нас. КЭ) [106].

$$MeOC_6H_4CH_2OR \xrightarrow[\text{водн. MeCN}]{-2e-2H^+;\ +H_2O} MeOC_6H_4CHO + ROH \qquad (22.63)$$

Катодное расщепление. Для восстановительного расщепления связи С—О необходима активация этой связи. При восстановлении связь разрывается в коньюгированных спиртах, таких, как аллиловый и бензиловый, в гетероциклических спиртах, имеющих π-электронный дефицит, в α-гидроксикетонах и простых эфирах этих соединений. Возможно восстановительное элиминирование двух вицинальных гидроксигрупп или их производных. Эти реакции используют при электрохимическом удалении защитных групп [107].

Неактивированные алифатические и ароматические гидроксигруппы можно удалить с помощью восстановления после их этерификации подходящей неорганической кислотой. Так, восстановление алифатического спирта до алкана можно провести с высоким выходом, если синтезировать метансульфонат этого спирта и восстановить его в ДМФА на фоне соли Bu_4N^+ на свинцовом электроде при довольно отрицательном потенциале [108а]. В другом варианте спирт может быть превращен в способный к электрохимическому восстановлению алкилгалогенид.

Аналогичным образом гидроксигруппы ароматических спиртов можно удалить после их превращения в арилдиэтилфосфат, способный к электрохимическому расщеплению [108б] (уравнение 22.64).

$$ArOH \longrightarrow ArOP(O)(OEt)_2 \xrightarrow[\text{ДМФА}]{+2e+H^+} ArH + {}^-OP(O)(OEt)_2 \qquad (22.64)$$

Коньюгированные спирты. Возможно восстановительное расщепление α,β-ненасыщенных спиртов и их производных, например витамина А [110] и коричного спирта [109, 110]. В протонных средах такие ненасыщенные спирты восстанавливаются до насыщенных, а в апротонных средах (например, в ДМФА) первоначально образовавшийся анион-радикал расщепляется с потерей группы, содержащей кислород, а не протонируется.

Такие спирты, как бензиловый спирт [111, 114], трифенилметиловый (тритиловый) спирт, дифенилеметиловый спирт [109, 114, 115] и 9-гидрокси-9-фенилантрон, гетероароматические спирты [116], α-гидроксикетоны [117—119], α-гидроксикислоты и их производные [120—122], также могут расщепляться при более положительных потенциалах, чем потенциалы восстановления активирующей группы. *N*-Бензилоксикарбонильную группу нельзя удалить электрохимически в метаноле, однако в ДМФА ее можно отщепить [107]. Такие эфиры, как этиловый эфир ацеталя *о*-бензоилбензойной кислоты, может быть восстановлен в ацетатном буфере до соответствующего фталида [123]. Имеются сведения о ряде аналогичных реакций [112].

В ацетатном буфере в ДМФА были измерены относительные способности отдельных групп *п*-метоксикарбонилбензилкарбоксилатов к отрыву при катодном расщеплении. Создается впечатление, что не существует явно выраженной корреляции между относительной скоростью расщепления и pK_a коньюгированной кислоты отрывающегося аниона или потенциалом пика в циклической вольтамперометрии [113].

Все рассмотренные в этом разделе системы могут быть использованы для защиты спиртовых групп. Выбор той или иной системы зависит от присутствия электрохимически активных групп в защищаемой молекуле. Обычно можно найти защитную группу, которая отщепляется при менее отрицательных потенциалах, чем потенциал восстановления защищаемой группы. В противоположном случае может оказаться необходимым введение электронакцепторного заместителя в защитную группу.

α-Замещенные спирты. Восстановительное элиминирование групп X и Y в виде анионов X^- и Y^- из соединений формулы (21) и (22), где X и Y — достаточно хорошо отщепляющиеся группы, может привести к образованию алкенов или циклопропанов. Ниже будут рассмотрены некоторые реакции восстановительного элиминирования групп X и Y (X — группа, в состав которой входит кислород, а Y — кислород или другой гетероатом) независимо от того, расщепляется ли связь С—Y легче, чем С—X или нет.

$RR'CX—CYR''R'''$ (21) $RR'CXCH_2CYR''R'''$ (22)

Восстановительное элиминирование также можно использовать для удаления защитных групп, восстанавливающихся в необходимой области потенциалов. Так, 2-галогенэтилпроизвод-

ные восстанавливаются при различных потенциалах в зависимости от числа атомов галогенов у С-2 и их природы. В метаноле на фоне $LiClO_4$ восстановление протекает в соответствии с уравнением (22.65) [124].

$$PhCO_2CH_2CCl_3 \xrightarrow{+2e} PhCO_2CH_2\bar{C}Cl_2 \xrightarrow{+H^+} \longrightarrow PhCOO^- + CH_2{=}CCl_2 + PhCO_2CH_2CHCl_2 \quad (22.65)$$
$$(87\ \%) \qquad (6\%)$$

Защитные группы такого вида применяли при синтезе нуклеотидов с использованием «метода трех эфиров»; основной проблемой являлось избирательное отщепление одной из эфирных групп. 5-тритилзащищенный нуклеотид сначала обрабатывали дихлорангидридом 2,2,2-трихлорэтилфосфорной кислоты, а затем 2,2,2-трибромэтанолом. При электрохимическом восстановлении в ацетонитриле трибромэтильную группу можно селективно удалить, тогда как удаление третильной группы возможно в дихлорметане, содержащем 1 % трифторуксусной кислоты [121].

В нескольких случаях использовали образование олефинов при восстановительном элиминировании. Так, отщепление гидроксильной и фенилтиогрупп от β-гидроксисульфидов, полученных из соответствующих кетонов, является удобным путем получения олефинов [125] (уравнение 22.66).

$$RCOR' \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ PhSCH_2Li} RR'C(OH)CH_2SPh \xrightarrow[ДМФА]{+2e} RR'C{=}CH_2 + HO^- + PhS^- \quad (22.66)$$

Присоединение тиофенола к α,β-ненасыщенному соединению по реакции Михаэля с последующим восстановлением борогидридом натрия или же добавление металлорганического реагента приводит к образованию γ-фенилтиоспирта. Электрохимическое восстановление метансульфоната этого спирта в сухом ДМФА дает замещенный циклопропан и небольшое количество алкена [125] (уравнение 22.67).

$$RR'C{=}CHCOR'' \longrightarrow RR'C(SPh)CH_2COR'' \longrightarrow RR'C(PhS)CH_2C(OSO_2Me)R''R''' \xrightarrow{+2e} \text{циклопропан} \quad (22.67)$$

В ДМФА вицинальные диоксалаты расщепляются электрохимически до алкенов при менее отрицательном потенциале [≈—1,2 В (отн. Ag/AgI)], чем вицинальные диацетаты или диолы [126].

При восстановительном элиминировании 2-фенилтио-1,2-дифенилэтанола образуется стильбен, восстанавливающийся легче, чем исходное вещество; восстанавливаясь до анион-радикала

он по реакции каталитического восстановления с переносом электрона в растворе восстанавливает исходное вещество [127].

Превращение сложноэфирной группы в винильную может быть осуществлено путем взаимодействия сложного эфира с иодидом *n*-толилсульфонилметилмагния и последующего восстановления с помощью $NaBH_4$, приводящего к образованию β-гидроксисульфонов. При восстановлении сульфонов в ДМФА на свинцовом катоде с хорошим выходом получаются соответствующие винильные соединения [128].

Конденсацией альдегидов с нитроалканами, ацилированием образовавшегося вицинального нитроспирта и последующим восстановлением гидроксигруппы получают алкены [133].

Восстановление некоторых β-гидроксисульфонов зависит от активности протона [129]. Если концентрация протонов слишком высока, то карбанион, образовавшийся после потребления двух электронов, протонируется, и элиминирование не происходит. В апротонной среде электрохимически генерированное основание может вызывать реакцию обратного превращения β-гидроксисульфонов в сульфон и кетон. В случае α-ацетоксисульфонов возможно элиминирование, катализируемое основанием. В таких случаях может быть целесообразным присутствие слабого донора протонов, например фенола.

Альдегиды могут быть получены из более низкомолекулярных гомологов, кетонов или сложных эфиров при реакции с анионом моно- или дитиоацеталя формальдегида. β-Гидрокситиоацеталь может быть восстановлен с отщеплением гидроксигруппы и фенилтиогрупп. Образующиеся в результате еноловый или тиоеноловый эфиры могут быть превращены в альдегид путем кислотного гидролиза или по реакции с хлоридом ртути(II) [130].

1,2-Дизамещенные алкены могут подвергаться восстановительному элиминированию с образованием ацетиленов. Так, 1,2-диацетокси-1,2-дифенилэтилен может быть восстановлен до дифенилацетилена в ДМФА на ртутном катоде [131]. В более протонных средах происходит дальнейшее восстановление дифенилацетилена. Аналогичное расщепление с образованием диарилацетиленов происходит при восстановлении ароматических дитиоэфиров и тиоловых эфиров [137].

Нитроалкоксибензолы. Некоторые нитроалкоксибензолы из-за нуклеофильного взаимодействия с водой теряют при восстановлении алкильную группу [132] (см. гл. 8). Механизм отщепления алкильной группы при восстановлении тот же, что и при окислении алкоксибензолов; в обеих реакциях главное промежуточное соединение, взаимодействующее с водой, имеет хиноидную структуру.

22.5.3. Связь углерод—азот

Анодное расщепление. Анодное окисление первичных [134] и третичных [135] алифатических аминов в ацетонитриле,

содержащем небольшие количества остаточной воды, приводит к образованию нескольких соединений, включая альдегиды (уравнение 22.68).

$$Pr_3N \xrightarrow{-e} Pr_3N^{+\bullet} \xrightarrow{-H^+} Pr_2N\dot{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{-e} Pr_2N\overset{+}{C}HCH_2CH_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow Pr_2\overset{+}{N}{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{H_2O} Pr_2NH + EtCHO + H^+ \qquad (22.68)$$

Катодное расщепление. Некоторые реакции этого типа уже обсуждались в других главах этой книги, например восстановление *гем*-динитроалканов до нитрит-иона и аниона нитроалкана [136, 138] (см. гл. 8), восстановление пиридиламинов до пиколина и аммиака [96, 116] (см. гл. 18) и восстановление четвертичных аммониевых соединений. Восстановление α-аминокарбонильных соединений [139—142] или α-аминонитрилов [143] протекает аналогично восстановительному расщеплению α-гидроксисоединений. Отщепление амина происходит при менее отрицательном потенциале, чем восстановление активирующей группы.

Если аминогруппа находится в β-положении к карбонильной группе, то происходит восстановление карбонильной группы, а не разрыв связи углерод — азот. Восстановление β-аминокетонов и α,β-ненасыщенных кетонов, полученных при элиминировании амина, может быть использовано для исследования кинетики реакции элиминирования методом полярографии [144, 145].

При электролизе раствора 4-аминобензонитрила в ДМФА появляется желтая окраска, с помощью спектроскопии ЭПР был обнаружен [146] анион-радикал 4,4′-дицианобифенила. После отщепления иона амида следует димеризация нейтральных радикалов.

Связь углерод — азот разрывается при последующих химических реакциях во многих случаях замыкания [147] или сужения [148] кольца гетероциклических соединений (см. гл. 18).

Восстановление амидов [149] до спиртов протекает через *гем*-аминоспирт, который теряет аммиак (или амин), образуя альдегид, или воду, образуя имин. Далее альдегид восстанавливается до спирта, а имин — до амина. Промежуточный *гем*-аминоспирт образуется также при восстановлении оксазиридинов [150] (см. гл. 18), а аналогичный *гем*-диамин образуется при восстановлении амидинов до аминов [120].

22.5.4. Связь углерод—галоген

Процессы восстановления, приводящие к разрыву связи углерод — галоген, обсуждались в гл. 7. Ниже будут рассмотрены только несколько случаев, в которых галогены использовали как защитные группы. *вицин*-Дибромиды при электрохимическом восстановлении превращаются в олефины (см. гл. 7). С увеличением числа алкильных заместителей их потенциалы восстановления смещаются к менее отрицательным значениям. Это свойство может быть использовано для селективной защиты менее алкилированной двойной связи в диенах. При взаимодействии с бромом диены превращаются в тетрабромиды, далее защитные группы снимаются с помощью электролиза при постоянном потенциале [151].

22.5.5. Связь сера—галоген

Как сульфенил- [152, 153], так и сульфонилхлориды [78, 79, 154—160] подвергаются электрохимическому восстановлению с разрывом связи сера — галоген.

Сульфенилхлориды дают двухэлектронную полярографическую волну. Препаративное восстановление в ацетонитриле на платиновом катоде приводит к образованию дисульфида — продукта одноэлектронного восстановления [153] (уравнение 22.69).

$$2PhSCl \xrightarrow{+2e} PhSSPh + 2Cl^- \qquad (22.69)$$

Хлорид-ион, а также ДМФА катализирует реакцию взаимодействия фенилсульфенилхлорида с водой, приводящую к образованию фенилтиосульфината, который самопроизвольно распадается на соответствующий дисульфид и тиосульфонат (уравнение 22.70).

$$2PhSCl + H_2O \xrightarrow{Cl^-} PhSOSPh \longrightarrow {}^1/_2PhSSPh + {}^1/_2PhSO_2SPh \qquad (22.70)$$

В зависимости от условий восстановления сульфонилхлоридов могут образовываться сульфинаты [155—159], тиосульфонаты [78, 79, 159], дисульфиды и тиолы. В присутствии алкилирующих агентов [158, 159] среди продуктов обнаруживаются сульфоны или сульфиды.

В отсутствие сильных доноров протонов продуктом реакции является сульфинат. В достаточно кислой среде восстановление может происходить до тиолов. Тиосульфонаты могут образовываться при тиоацилировании тиолов или дисмутации сульфиновых кислот. Тиосульфонаты способны восстанавливаться в условиях реакции, так что конечным продуктом реакции является тиол.

22.5.6. Связь кислород—кислород

Соединения, имеющие одинарную связь кислород — кислород, обычно дают катодные полярографические волны [161]. Так, полярографически можно определять гидропероксиды [162—164], пероксикислоты [165—166], ацилпероксикислоты [167], озониды, пероксиды [168]. Электрохимический разрыв связи О—О не получил широкого применения для препаративных целей, хотя потенциалы полуволн различных видов пероксидов значительно отличаются друг от друга, что позволяет селективно восстанавливать одни пероксиды в присутствии других. Присутствие многих алкильных групп сдвигает потенциалы

полуволн к более отрицательным значениям из-за их электронодонорного влияния и экранирования ими реакционного центра. В смеси метанола с бензолом, содержащей LiCl, потенциал полуволны ди-*трет*-бутилпероксида отрицательнее —2 В [167], диалкилпероксидов — отрицательнее —1 В, *трет*-бутиловых эфиров пероксикислот от —0,8 до —1,0 В, гидропероксидов от —0,6 до —0,9 В, диацилпероксидов $\approx$—0,1 В и пероксикислот $\approx$0,05 В. Таким образом, потенциал полуволны органического пероксида может дать ценную информацию о структуре пероксида.

22.5.7. Связь азот—азот

Восстановительное расщепление связи между атомом азота и гетероатомом происходит во многих соединениях типа X=NY, где X может быть группой, содержащей атом углерода, кислорода или азота, а Y — группой, содержащей атом кислорода или азота [169]. Такими соединениями могут быть циклические и ациклические гидразины, оксимы, *п*-амино- и *п*-гидроксиазобензолы, триазины, которые расщепляются в кислой среде, а также *N*-нитрозамины, которые расщепляются в щелочной среде.

Гидразоны. В зависимости от pH фенилгидразоны могут быть восстановлены до анилина и амина при четырехэлектронном восстановлении или до гидразина при двухэлектронном восстановлении (см. гл. 8, 9).

Реакция восстановления фенилгидразонов [170] возможно является общей для азометиновых производных гидразина [171], так как по той же схеме происходит восстановление циклических и ациклических фенилгидразонов, семикарбазонов, азинов, циклических гидразонов и ацилированных циклических и ациклических гидразонов [180]. Предположение, что разрыву связи N—N предшествует насыщение азометиновой связи, также очень важно при интерпретации многих реакций сужения кольца гетероциклических соединений (см. гл. 18).

На существование стадии предшествующего протонирования указывают как полярографические данные, так и тот факт, что гидразоний-катионы, например (**23**), восстанавливается с потреблением четырех электронов как в щелочной, так и в кислой средах, тогда как гидразоны обычно или не способны к восстановлению, или же восстанавливаются в щелочной среде с потреблением двух электронов [169—171].

$$PhCH{=}\overset{+}{N}\overset{+}{N}Me_3 \quad (\mathbf{23})$$

Разрыв связи N—N в *п*-гидроксиазобензолах [172, 173] можно рассматривать как вариант общей схемы восстановления, если предположить, что восстанавливается таутомерная форма *п*-гидроксиазобензола — монофенилгидразонхинона (см. гл. 8).

Гидразиды, азиды. Некоторые активированные гидразиды [174], например гидразид изоникотиновой кислоты, восстанавливаются до амидов (уравнение 22.71). Восстановление изоникотиноилазида приводит к амиду изоникотиновой кислоты. Аналогично восстанавливаются и многие другие азиды (уравнение 22.72) [175]. Однако азидогруппа, находящаяся при активированной метиленовой группе, может восстанавливаться до иона азида и соединения, содержащего метильную группу [175].

$$\overset{+}{H}NC_5H_4CONHNH_2 \xrightarrow{+2e+3H^+} \overset{+}{H}NC_5H_4CONH_2 + NH_4^+ \qquad (22.71)$$

$$R{-}\overset{-}{N}{-}\overset{+}{N}{\equiv}N \xrightarrow{+2e+2H^+} RNH_2 + N_2 \qquad (22.72)$$

Триазины. Триазины восстанавливаются до аминов и гидразинов. Для ациклических триазинов не установлено, предшествует ли разрыв связи N—N насыщению связи N=N, но в бензотриазолах [176] и бензотриазинах [177] (см. гл. 8) первое промежуточное соединение, которое удается обнаружить, еще содержит связь N=N после разрыва связи N—N.

***N*-Нитрозамины.** Как уже говорилось в гл. 8, *N*-нитрозамины восстанавливаются в щелочной среде с разрывом связи N—N [178] (уравнение 22.73).

$$RR'NNO \xrightarrow{+2e+2H^+} {}^1/_2N_2O + RR'NH \qquad (22.73)$$

22.5.8. Связь азот—кислород

При восстановлении производных гидроксиламина происходит расщепление связи N—O. Показано [169], что расщепление этой связи в оксимах обычно предшествует насыщению двойной связи. Однако в щелочной среде при низкой температуре происходит частичное восстановление альдегидоксимов до гидроксиламинов. Аналогичное первичное расщепление связи N—O обнаружено при восстановлении амидоксимов [169] и гидроксамовых кислот [175]. Восстановление оксимов в кислой среде может быть представлено уравнением (22.74).

$$RR'C{=}NOH \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} RR'C{=}\overset{+}{N}HOH \xrightarrow[-H_2O]{+2e+2H^+} \longrightarrow RR'C{=}NH_2 \xrightarrow{+2e+2H^+} RR'CH\overset{+}{N}H_3 \qquad (22.74)$$

Обычно полярограммы оксимов имеют одну волну, отвечающую четырехэлектронному восстановлению, однако некоторые из них восстанавливаются в две стадии [175]. В таких реакциях в качестве промежуточного продукта был выделен имин (ср. гл. 18).

Библиографический список

1. B. Emmert, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *42*, 1507 (1909); *45*, 430 (1912).
2. L. Horner and A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem., *646*, 49 (1961).
3. L. Horner and H. Röder, Chem. Ber., *101*, 4179 (1968).

4. H. Krauch and W. Kunz, *Reaktionen der Organischen Chemie*, 3rd ed., Dr. A. Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1966, p. 203, for analogous Emde Na-Hg method.
5. (a) J. T. Wrobel, K. M. Pazdro, and Z. Bien, Chem. Ind., 1760 (1966); (б) J. T. Wrobel and A. R. Krawczyk, ibid., 656. (1969).
6. (a) M. Finkelstein, R. C. Petersen, and S. D. Ross, J. Am. Chem. Soc., *81*, 2361 (1959); (б) S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, ibid., *82*, 1582 (1960); (в) S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, ibid., *92*, 6003 (1970); (г) A. Monvernay and P. C. Lacaze, Bull. Soc. Chim. Fr., 4206 (1970).
7. J. S. Mayell and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *85*, 421 (1963).
8. G. B. Porter, J. Chem. Soc., 760 (1954).
9. F. Fichter and H. Stenzl, Helv. Chim. Acta, *16*, 571 (1933).
10. L. Horner and A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem., *646*, 65 (1961).
10a. L. Horner and U.-M. Duda, Phosphorus, 119 (1975).
10b. L. Horner and J. Röder, ibid., 147 (1976).
10c. L. Horner and J. Röder, ibid., 2067 (1977).
11. L. Horner and J. P. Bercz (and coworkers of C. V. Bercz), Tetrahedron Lett., 5783 (1966), report the preparation of optically active biphosphines.
12. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hofmann, and P. Beck, ibid., 161 (1961); for cleavage of optically active phosphonium salts containing benzyl groups by means of $LiAlH_4$ see L. Horner and M. Ernst, Chem. Ber., *103*, 318 (1970).
13. L. Horner and H. Fuchs, Tetrahedron Lett., *203* (1962).
14. L. Horner and J. Haufe, Chem. Ber., *101*, 2903 (1968).
15. L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, and G. Hassel, ibid., *91*, 52 (1958).
16. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem., *634*, 1 (1960).
17. M. Zanger, G. A. Vander Werf, and W. E. McEwen, J. Am. Chem. Soc., *81*, 3806 (1959).
18. E. Mayer, Thesis, University of Mainz, 1965.
19. (a) M. D. Morris, P. S. McKinney, and E. C. Woodbury, J. Electroanal. Chem., *10*, 85 (1965); (б) T. R. Williams and P. S. McKinney, ibid., *30*, 131 (1971).
20. (a) E. L. Colichman and H. P. Maffel, J. Am. Chem. Soc., *74*, 2744 (1952); (б) J. A. Azoo, F. G. Colli, and J. Grimshaw, J. Chem. Soc. C, 2521 (1969).
21. W. A. Bonner, J. Am. Chem. Soc., *74*, 5078 (1952).
22. E. L. Colichman and D. L. Love, J. Org. Chem., *18*, 40 (1953).
23. P. Zuman and S. Tang, Coll. Czech. Chem. Commun., *28*, 829 (1963).
24. S. Tang and P. Zuman, ibid., *28*, 1524 (1963).
25. J. M. Savéant, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *257*, 448 (1963); *258*, 585 (1964).
26. A. Lüttringhaus and H. Machatzke, Liebigs Ann. Chem., *671*, 165 (1964).
27. P. S. McKinney and S. Rosenthal, J. Electroanal. Chem., *16*, 261 (1968).
28. O. Spohn, Thesis, University of Mainz, 1967.
29. M. M. Baizer, J. Org. Chem., *31*, 3847 (1966).
30. J. H. Wagenknecht and M. M. Baizer, ibid., *31*, 3885 (1966).
31. J. H. Wagenknecht and M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *144*, 1095 (1967).
32. Губен-Вейль. *Методы органической химии.* М.: Госхимиздат, 1963; C. M. Suter, *Organic Chemistry of Sulfur*, Wiley, New York, 1948, p. 658.
33. R. Mozingo, D. E. Wolf, S. A. Harris, and K. Folkers, J. Am. Chem. Soc., *65*, 1013 (1943).
34. R. E. Dabby, J. Kenyon, and R. F. Mason, J. Chem. Soc., *1952*, 4881.
35. W. E. Truce, D. P. Tate, and D. N. Burdge, J. Am. Chem. Soc., *82*, 2872 (1960).
36. Anon., Angew. Chem., *66*, 654 (1954).
37. L. Reggel, R. A. Friedel, and J. Wender, J. Org. Chem., *22*, 891 (1957).
38. Майрановский С. Г., Нейман М. Б.//Докл. АН СССР. 1952. Т. 87. С. 805; Chem. Abstr., *47*, 6271f (1953).
39. Левин Э. С., Шестов А. П.//Докл. АН СССР, 1954, Т. 96. С. 999; Chem. Abstr., *48*, 13471e (1954).

40. L. Horner and H. Nickel, Chem. Ber., *89*, 1681 (1956).
41. L. Horner and H. Neumann, ibid., *98*, 1715 (1965).
41a. L. Horner and E. Meyer, Liebigs Ann. Chem., 2053 (1975).
41b. L. Horner and E. Meyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *79*, 136 (1975).
41c. H. Horner and E. Meyer, ibid., *79*, 143 (1975).
42. (a) O. Manousek, O. Exner, and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *33*, 3988 (1968); (б) O. Manousek, O. Exner, and P. Zuman, ibid., 4000 (1968); (в) G. Jeminet and J. Simonet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *272*, 661 (1971).
43. J. Simonet and G. Jeminet, Bull. Soc. Chim. Fr., 2754 (1971).
44. K. Ankner, B. Lamm, and J. Simonet, Acta Chem. Scand. *B31*, 742 (1977).
45. B. Lamm and K. Ankner, Acta Chem. Scand., *B31*, 375 (1977).
46. B. Lamm, Tetrahedron Lett., 1469 (1972); B. Lamm and J. Simonet, Acta Chem Scand., *B28*, 147 (1974).
47. (a) J.-Y. Pape and J. Simonet, Electrochim. Acta, *23*, 445 (1978); (б) J.-G. Gourcy, G. Jeminet, and J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr., 2982 (1972); (в) G. Jeminet, J.-G. Gourcy, and J. Simonet, Tetrahedron Lett., 2975 (1972).
48. J. Simonet and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 909 (1977).
49. R. Gerdil, J. Chem. Soc. B, 1071 (1966).
50. T. B. Baillie and J. Tafel, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *32*, 68 (1899); K. Kindler, ibid.,*57*, 773 (1924); *56*, 2063 (1923); K. Kindler, Arch. Pharm., *265*, 389 (1927).
51. L. Horner and H. Neumann, Chem. Ber., *98*, 3462 (1965); confirmatory work is reported by P. T. Cottrell and C. K. Mann, Electrochem. Soc. Meet., Washington, D. C., May 1971, Abstract No. 118.
52. P. O. Kane, Z. Anal. Chem., *173*, 50 (1960).
53. R. A. Benkeser, Symp. Synthetic and Mechanistic Aspects of Electro-Organic Chemistry, Durham, N. C., Oct. 14-16, 1968; R. A. Benkeser, H. Watanabe, S. J. Mels, and M. A. Sabol, J. Org. Chem., *35*, 1210 (1970).
54. D. Klamann and G. Hofbauer, Chem. Ber., *86*, 1246 (1953); D. Klamann, Monatsh. Chem., *84*, 651 (1953); L. Field and F. A. Grunwald, J. Org. Chem., *16*, 946 (1951).
55. L. Horner and R.-J. Singer, Liebigs Ann. Chem., *723*, 1 (1969).
56. R.-J. Singer, unpublished thesis, University of Mainz, 1965.
57. L. Horner and R.-J. Singer, Chem. Ber., *101*, 3329 (1968).
58. P. Yousefzadeh and C. K. Mann, J. Org. Chem., *33*, 2716 (1968).
59. H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 1927 (1960).
60. K. Schwabe and J. Voigt, Z. Elektrochem., *56*, 44 (1952).
61. P. Lanza, L. Griggio, and G. Semerano, Ric. Sci., *26*, S230 (1956).
62. Dr. R. Geiger (Farbwerke Hoechst), patent pending.
63. S. Wawzonek and J. D. Fredrickson, J. Electrochem. Soc., *106*, 325 (1959).
64. H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 1927 (1960).
65. E. J. Corey and M. S. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., *86*, 1639 (1964); *87*, 1345 (1965).
66. B. Lamm and B. Samuelsson, Acta Chem. Scand., *23*, 691 (1969).
67. K. S. V. Santhanam and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *90*, 1118 (1968).
68. L. Horner and H. Neumann, Chem. Ber., *102*, 3953 (1969).
69. (a) B. Lamm and B. Samuelsson, ibid., *24*, 561 (1970); J. Chem. Soc. D, 1010 (1970); (б) Acta Chem. Scand., *23*, 691 (1969).
70. J.-G. Gourcy, G. Jeminet, and J. Simonet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 634 (1974).
71. Q. N. Porter and J. H. P. Utley, ibid., 255 (1978).
72. J. H. Karchmer and M. T. Walker, Anal. Chem., *26*, 271 (1954).
73. D. Barnard, M. B. Evans, G. McHiggins, and J. F. Smith, Chem. Ind., *20*, (1961).
74. E. Larson, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *61*, 1439 (1928).
75. P. E. Iversen and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B28*, 827 (1974).
76. C. Degrand and H. Lund, ibid., *B33*, 512 (1979).
77. F. Fichter and W. Wenk, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *45*, 1373 (1912).

78. N. Urabe and K. Yasukochi, Denki Kagaka, *24*, 360 (1956); *25*, 17 (1957); Chem. Abstr., *51*, 14447 (1957).
79. G. M. Nichols, Electrochem. Soc. Meet., New York, May 1969, Extended Abstracts, p. 364.
80. M. Klehr and H. J. Schäfer, Angew. Chem., *87*, 173 (1975).
81. S. Torii, T. Okamoto, and N. Ueno, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 293 (1978).
82. S. Torii, T. Inokuchi, and N. Takahasi, J. Org. Chem., *43*, 5020 (1978).
83. (a) T. Shono, Y. Matsumura, T. Hasimoto, K. Hibino. H. Hamaguchi, and T. Aoki, J. Am. Chem. Soc., *97*, 2546 (1975); (б) T. Shono, H. Hamaguchi, Y. Matsumura, and K. Yoshida, Tetrahedron Lett, 3625 (1977).
84. J. H. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., *126*, 983 (1979).
85. T. Shono, I. Nishiguchi, and M. Nitta, Chem. Lett., 1319 (1976).
86. H. D. Law. J. Chem. Soc., 1437 (1906).
87. T. Shono, Y. Matsumura, H. Hamaguchi, T. Imanishi, and K. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn., *51*, 2179 (1978).
88. B. Belleau and N. L. Weinberg, J. Am. Chem. Soc., *85*, 2525 (1963).
89. E. J. Corey, R. R. Sauers, and S. Swann, ibid., *79*, 5826 (1957); E. J. Corey and R. R. Sauers, ibid., *89*, 1732 (1959).
90. R. Compper and A. Schmidt, Angew. Chem., *92*, 468 (1980).
91. M. Oyama and M. Ohno, Tetrahedron Lett., 5201 (1966).
92. J. Y. Becker, L. L. Miller, and T. M. Siegel, J. Am. Chem. Soc., *97*, 849 (1975).
93. M.-A. Michel, G. Mousset, J. Simonet, and H. Lund, Electrochim. Acta, *20*, 143 (1975).
94. R. C. Buchta and D. H. Evans, Anal. Chem., *40*, 2181 (1968).
95. O. Hammerich and J. M. Savéant, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 938 (1979).
96. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 2325 (1963).
97. (a) J. Volke and J. Holubek, Coll. Czech. Chem. Commun., *28*, 1597 (1963); (б) J. Volke, R. Kubiček, and F. Santavý, ibid., *25*, 1510 (1960); (в) J. Volke and A. M. Kardos, ibid., *33*, 2560 (1968).
98. A. M. Kardos, P. Valenta, and J. Volke, J. Electroanal. Chem., *12*, 84 (1966).
99. O. Manousek, P. Zuman, and O. Exner, Coll. Czech. Chem. Commun., *33*, 3979 (1968); cf. P. Zuman and O. Manousek, ibid., *34*, 1580 (1969).
100. F. Fichter and W. Dietrich, Helv. Chim. Acta, *7*, 131 (1924).
101. V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 610 (1969).
102. L. I. Smith, I. M. Kolthoff, S. Wawzonek and P. M. Rouff, J. Am. Chem. Soc., *63*, 1018 (1941).
103. V. D. Parker, ibid., *91*, 5380 (1969).
104. H. Lund, Acta Chem. Scand., *11*, 990 (1957).
105. E. Mageda, L. L. Miller, and J. Wolf, J. Am. Chem. Soc., *94*, 6812 (1972).
106. S. M. Weinreb, G. A. Epling, R. Comi, and M. Reitano, J. Org. Chem., *40*, 1356 (1975).
107. V. G. Mairanovsky, Angew. Chem., *88*, 283 (1976).
108. (a) T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, and Y. Sugihara, Tetrahedron Lett., 2157 (1979); (б) J. Org. Chem., *44*, 4508 (1979).
109. H. Lund, M.-A. Michel, G. Mousset, and J. Simonet, Electrochim. Acta, *19*, 629 (1974).
110. (а) Майрановский В. Г., Самохвалов Г. И.//Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 717; (б) Майрановский В. Г., Вакулова Л. А., Самохвалов Г. И.//Там же. 1967. Т. 3. С. 23, 611.
111. Майрановский В. Г., Фокина Л. Н., Вакулова Л. А. и др.//Ж. общ. хим. 1966. Т. 36. С. 1345.
112. (a) J. Coleman, H. G. Gilde, J. H. P. Utley, and B. C. Weedon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 738 (1970); (б) J. Coleman, Naserud-din, H. G. Gilde, J. H. P. Utley, B. C. L. Weedon, and L. Eberson, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1903 (1973); (в) R. F. Garwood, Naser-ud-din, and B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2171 (1975).
113. N. Berenjian and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 550 (1979).
114. C. van der Stouwe and H. J. Schäfer, Tetrahedron Lett., 2643 (1979).
115. (а) Майрановский В. Г., Вейнберг А. Я., Самохвалов Г. И.//Ж. общ. хим. 1968. Т. 38. С. 666; (б) Майрановский В. Г., Логинова Н. Ф. Мельник С. Я.//Электрохимия, 1973. Т. 9. С. 1174.
116. O. Manousek and P. Zuman, Coll. Czech. Chem. Commun., *29*, 1432 (1964).
117. M. Fedoronko, Chem. Anal., *3*, 573 (1958).
118. P. Kabasakalian and J. McGlotten, Anal. Chem., *31*, 1091 (1959).
119. H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 1927 (1960).
120. P. O. Kane, Z. Anal. Chem., *173*, 50 (1960).
121. J. Engels, Angew. Chem., *91*, 155 (1979); Liebigs Ann. Chem., 557 (1980).
122. R. F. Erickson and C. M. Fischer, J. Org. Chem., *35*, 1604 (1970).
123. H. Lund, Acta Chem. Scand., *14*, 359 (1960).
124. M. F. Semmelhack and G. E. Heinsohn, J. Am. Chem. Soc., *94*, 5139 (1972).
125. T. Shono, Y. Matsumura, S. Kashimura, and H. Kyntoku, Tetrahedron Lett., 1205, 2807 (1978).
126. D. W. Sopher and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 134 (1981).
127. P. Martigny and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *81*, 407 (1977).
128. T. Shono, Y. Matsumura, and S. Kashimura, Chem. Lett., 69 (1978).
129. S. Gambino, P. Martigny, G. Mousset, and J. Simonet, L. Electroanal. Chem., *90*, 105 (1978).
130. T. Shono, Y. Matsumura, and S. Kashimura, Tetrahedron Lett., 1545 (1980).
131. (a) P. Martigny, M.-A. Michel, and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *73*, 373 (1976); (б) C. Adams, N. M. Kamkar, and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1767 (1979).
132. M. Le Guyader, Bull. Soc. Chim. Fr., 1858 (1966); A. Tallec, Ann. Chim., *3*, 347 (1968).
133. A. Petsom and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B34*, 614 (1980).
134. K. K. Barnes and C. K. Mann, J. Org. Chem., *32*, 1474 (1967).
135. P. J. Smith and C. K. Mann, Electrochem. Soc. Meet., May 1969, Extended Abstracts, p. 351.
136. M. Masui and H. Sayo, J. Chem. Soc., 4773, 5325 (1961); ibid., 1733 (1962).
137. M. Falsig and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B34*, 585 (1980).
138. J. Armand, Bull Soc. Chim. Fr., 543 (1966).
139. P. Zuman and V. Horak, Coll. Czech. Chem. Commun., *26*, 176 (1961).
140. Страдынь Я. П., Тутане И. К., Аренс А. К. и др.//Ж. общ. хим. 1965. Т. 35. С. 1327.
141. E. Kariv. J. Hermolin, and I. Rubinstein, Tetrahedron, *27*, 3707 (1971).
142. J. Armand, L. Boulares, and P. Souchay, C. R. Acad. Sci., Ser. C., *276*, 97 (1973).
143. P. Zuman, O. Manousek, and V. Horak, Coll. Czech. Chem. Commun., *29*, 2906 (1964).
144. P. Zuman and V. Horak, ibid., *27*, 187 (1962).
145. P. Carsky, P. Zuman, and V. Horak, ibid., *29*, 3044 (1964).
146. P. H. Rieger, I. Bernal, W. H. Reinmuth, and G. K. Fraenkel, ibid., *85*, 683 (1963).
147. S. Kwee and H. Lund, Acta Chem. Scand., *23*, 2711 (1969).
148. H. Lund, Discuss. Faraday Soc., *45*, 193 (1968).
149. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 2325 (1963).
150. H. Lund, ibid., *23*, 563 (1969).
151. U. Husstedt and H. J. Schäfer, Synthesis, 964, 966 (1979).
152. Калинкин М. И., Иоффе Н. Т., Бутин К. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2072.
153. G. Bontempelli, F. Magno, R. Seeber, and G. A. Mazzocchim. J. Electroanal. Chem., *87*, 73 (1978).
154. F. Fichter and W. Bernoulli, Z. Elektrochem., *13*, 310 (1907).
155. Майрановский С. Г., Нейман М. Б.//Докл. АН СССР. 1951. Т. 79. С. 85; Chem. Abstr., *46*, 28 (1952).

156. L. Horner and H. Nickel, Chem. Ber., *89*, 1681 (1956).
157. G. Jeminet and J. Simonet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *272*, 661 (1971).
158. J.-G. Gourcy, G. Jeminet and J. Simonet, ibid., *277*, 1079 (1973).
159. G. Jeminet, J. Simonet, and J.-G. Gourcy, Bull Soc. Chim. Fr., 1102 (1974).
160. M. Fontaine, C. Rivat, C. Ropartz, and C. Caullet, ibid., 1873 (1973).
161. O. Hammerich, in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, (A. J. Bard and H. Lund, eds.), Vol. 11, Dekker, New York, 1978, p. 316—328.
162. D. A. Skoog and A. B. H. Lauwzecha Anal. Chem., *28*, 825 (1956).
163. M. L. Whisman and B. H. Eccleston, ibid., *30*, 1638 (1958).
164. S. Hayano and N. Shinozuka, Bull. Chem. Soc. Jpn., *43*, 2039 (1970).
165. W. E. Parker, C. Ricciuti, C. L. Ogg, and D. Swern, J. Am. Chem. Soc., *77*, 4037 (1955).
166. W. E. Parker, L. P. Witnauer, and D. Swern, ibid., *79*, 1929 (1957).
167. D. Swern and L. S. Silbert, Anal. Chem., *35*, 880 (1963).
168. Морыганов Б. Н., Калинин А. И., Михотова Л. Н.//Ж. общ. хим. 1962. Т. 32. С. 3476.
169. H. Lund, Acta Chem. Scand., *13*, 249 (1959).
170. H. Lund and E. T. Jensen, ibid., *25*, 2727 (1971).
171. H. Lund, in *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (S. Patai, ed.). Wiley, New York, 1970, p. 505 ff.
172. H. A. Laitinen and T. J. Kneip, J. Am. Chem. Soc., *78*, 736 (1956).
173. L. Holleck, D. Jannakondakis, and A. Wildman, Electrochim. Acta, *12*, 1523 (1967).
174. H. Lund, Acta Chem. Scand., *17*, 1077 (1963).
175. H. Lund, Oesterreich. Chem.-Z., *68*, 43, (1967).
176. S. Kwee and H. Lund, Acta Chem. Scand., *22*, 2879 (1968).
177. S. Kwee and H. Lund, Electrochem. Soc. Meet., New York, May 1969, Extended Abstracts, p. 349.
178. H. Lund. Acta Chem. Scand., *11*, 990 (1957).
179. H. Lund, ibid., *18*, 563 (1964).
180. H. Lund, Electrochim. Acta, *28*, 395 (1983).

ГЛАВА 23. **АНОДНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ**

Л. Эберсон, Дж. Атли

Реакции анодного замещения широко используют в органической электрохимии. В общем виде эти реакции могут быть описаны уравнением (23.1). В качестве нуклеофила Nu могут выступать H_2O, ROH, ^-OH, RO^-, $RCOO^-$, NO_3^-, SCN^-, $SeCN^-$, MeCN, NO_2^-, N_3^-, OCN^-, пиридин, галогенид-ионы и CN^-. Электрофилом E обычно является H^+, но им может быть и карбениевый ион или ион алкоксония, а в одном необычном случае уходящей группой является, по-видимому, фторид-ион [1]. Реакции, в которых в качестве электрофила выступает CO_2, уже обсуждались ранее (см. гл. 14, реакция Кольбе) и здесь рассматриваться не будут.

$$R{-}E + Nu^- \xrightarrow{-2e} R{-}Nu + E^- \qquad (23.1)$$

Анодное замещение подразумевает «чистое» замещение нуклеофилом, которое трудно осуществить традиционными химическими методами. С помощью этой реакции возможно прямое образование связей C—N и C—O путем замещения по связи C—H. Такой процесс представляет существенный интерес для органического синтеза.

В зависимости от механизма все реакции анодного замещения могут быть разделены на прямые и непрямые процессы. В непрямых процессах анод служит просто источником окислителя, например хлора при окислении хлорид-иона или нитрат-радикала при окислении нитрат-иона, или источником органических радикалов, например образующегося из метоксид-иона метоксильного радикала. Метоксильный радикал затем взаимодействует с исходным органическим соединением по реакции, ничем не отличающейся от реакции, которая протекает в тех случаях, когда данный реагент генерируется каким-либо другим способом. В прямом процессе на аноде происходит окисление органического соединения с образованием положительно заряженных частиц (катион-радикалов или дикатионов), которые вступают в последующие реакции с нуклеофилами и (или) с присутствующими в электролите основаниями, причем дальнейшие превращения могут включать и электрохимические стадии (см. гл. 13). В некоторых случаях имеющихся данных недостаточно для того, чтобы отнести механизм к тому или другому типу. В данном разделе мы уделили основное внимание реакциям, протекающим по прямому механизму, так как непрямые процессы в большинстве случаев не имеют существенных отличий от аналогичных гомогенных реакций (ср. гл. 13).

При обсуждении [2—4] процессов прямого замещения большое внимание было уделено особенностям замещения в ядре и в боковой цепи ароматических соединений. Для объяснения экспериментальных результатов были предприняты попытки оценить с помощью термодинамических расчетов свободные энергии активации реакций катион-радикалов с нуклеофилами. К числу фактов, не находивших в течение длительного времени объяснения, относится зависимость соотношения продуктов замещения в боковой цепи и в ароматической системе от природы нуклеофила. Как будет показано ниже, в случае алкилбензолов в уксусной кислоте главным образом протекает ацетоксилирование по боковой цепи, тогда как в присутствии ацетат-иона заметную роль начинает играть замещение в ароматическом ядре. Однако анодному цианированию подвергается только ароматическое ядро.

В данной главе особое внимание уделено вопросам практического использования реакций анодного замещения; более подробное обсуждение особенностей механизма этих процессов приведено в гл. 13. Кроме цитируемых работ указанных реакциям посвящен также ряд обзоров [5—8]. Процессы анодного замещения удобно разделить на три основных класса: замещение в боковой цепи и в ядре ароматических соединений; замещение при активированных атомах углерода в тех случаях, когда

в качестве активирующей группы выступают винильная группа, ациламиногруппа и другие группировки; замещение при неактивированных атомах углерода.

23.1. Образование связей углерод—кислород

Возможность непосредственного образования связи углерод — кислород в процессе замещения (см. уравнение 23.1) представляет серьезный интерес с точки зрения синтеза, так как позволяет использовать дешевые исходные вещества. Таким путем можно было бы получать фенолы, используя только углеводород, воду и электроэнергию (уравнение 23.2). Однако, даже если не принимать во внимание практические проблемы, связанные с реализацией процессов такого типа, существуют причины, по которым осуществление таких реакций теоретически невозможно. Дело в том, что исходное соединение окисляется значительно труднее, чем продукт реакции. Так, в одних и тех же условиях бензол окисляется при потенциале, приблизительно на 1,3 В более положительном, чем фенол, поэтому следует ожидать, что данную реакцию будет невозможно остановить на стадии образования фенола

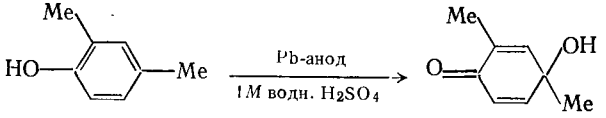
$$ArH + H_2O \xrightarrow{-2e\ -2H^+} ArOH \qquad (23.2)$$

Все сказанное выше в большей или меньшей степени может быть отнесено и к процессам замещения в ароматическом ядре, сопровождающимся образованием связи С—О, так как появление в продукте дополнительной кислородсодержащей группы как правило понижает потенциал его окисления по сравнению с потенциалом окисления исходного соединения. В связи с этим, представляется удивительным тот факт, что для многих реакций такого рода вообще удается выделить какой-либо продукт замещения, поскольку имеются все основания ожидать целый «каскад» электрохимических и химических стадий, прекращающийся только с образованием достаточно устойчивого к окислению продукта. Важным исключением из общего правила является процесс анодного трифторацетоксилирования, поскольку вводящаяся при этом группа CF_3CO_2 сильно дезактивирует ароматическое ядро по отношению к реакции дальнейшего окисления.

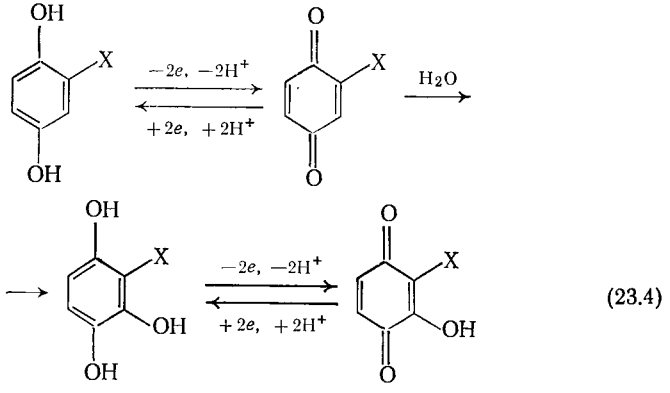
23.1.1. Гидроксилирование

Окисление ароматических и алкилароматических углеводородов в водной среде на анодах из платины и диоксида свинца приводит как правило к сложной смеси продуктов [9—11] (см. гл. 13). В большинстве случаев для этой реакции используют кислые электролиты, а для обеспечения гомогенности среды в качестве сорастворителя добавляют ацетон, спирт или уксусную кислоту. Механизм данной реакции недостаточно ясен. Предполагали, что в качестве окислителя выступает слой оксида платины на поверхности платинового анода; однако характер образующихся продуктов не противоречит и механизму, включающему в качестве первой стадии окисление исходного вещества и образование катионных частиц. Согласно последней схеме, первичным продуктом гидроксилирования ароматического соединения по ядру должен быть соответствующий фенол, а по боковой цепи — бензиловый спирт. Оба эти продукта легко подвергаются вторичным реакциям окисления, наличием которых легко объяснить, по крайней мере на качественном уровне, наблюдаемое в эксперименте распределение продуктов.

Процесс анодного гидроксилирования фенолов на диоксиде свинца в водной серной кислоте изучен достаточно подробно [12]. Было показано, что диоксид свинца в качестве материала анода превосходит углерод, никель и платину и, по крайней мере в этом случае, представляется вполне вероятным, что химическая реакция окисления до ионов феноксония протекает с участием соединений, непрерывно регенерирующихся на поверхности электрода. Замещение неизменно протекает по положению 4 и приводит к бензохинонам; в тех случаях, когда в положении 4 уже имеется заместитель, образуются 4-замещенные 4-гидроксициклогександиеноны-2,5 (уравнение 23.3). Эта реакция в некоторых случаях может представлять интерес для препаративного синтеза; например, из 4-аллилфенолов с хорошим выходом образуются 4-аллил-4-гидроксициклогександиеноны-2,5. Анодное гидроксилирование фенолов, замещенных в положении 2 электроноакцепторной группой, в водном растворе может быть осуществлено при низких потенциалах [13]. В этом случае нуклеофильной атаке подвергается, по-видимому, образующийся в качестве промежуточного продукта хинон (уравнение 23.4).

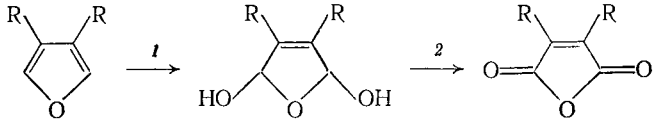


(44 %) (23.3)



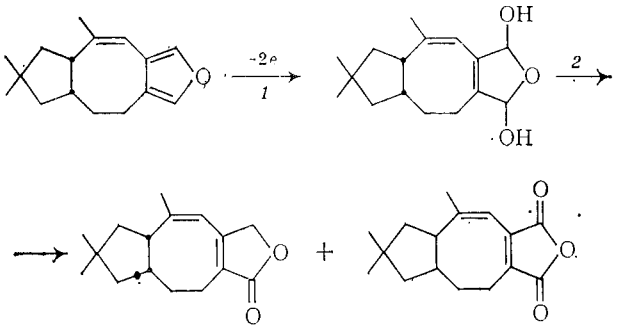
(23.4)

Анодное гидроксилирование фуранов дает возможность с высоким выходом получать замещенные ангидриды малеиновой кислоты [14] (уравнения 23.5, 23.6).



(23.5)

1 — Платиновый анод, MeCN — водн. $NaHCO_3$; $LiBF_4$;
2 — окисление по Джонсу

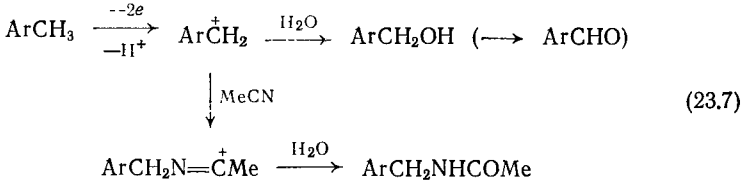


(23.6)

1 — MeCN — H_2O; *2* — пентан–диоксан–HCl (2*M*); окисление по Джонсу

В неводных растворителях вода является примесью, избавиться от которой полностью в условиях препаративного электролиза невозможно даже путем тщательной осушки [15]. Таким образом, продукты гидроксилирования часто образуются в качестве побочных продуктов. Так, при окислении алкилароматических соединений в формально безводном растворе перхлората натрия в ацетонитриле, которое приводит главным образом к продукту ацетамидирования (уравнение 23.7) [16, 17], одной из побочных реакций является образование соответствующего бензилового спирта (и продукта его окисления — альдегида). Образование спирта происходит при потенциале, значительно более низком, чем потенциалы разряда растворителя и электролита, так что в этом случае гидроксилирование протекает, по-видимому, по прямому механизму. Удивление вызывает тот факт, что промежуточный карбенисвый ион (см. уравнение 23.7) предпочтительно вступает в реакцию с наиболее слабым из всех присутствующих в данной системе нуклеофилов (с ацетонитрилом). Для некоторых систем такое явление наблюдалось даже при достаточно высокой концентрации воды (5 %) [16]; в ряде случаев концентрация воды в интервале от 2 до 5 % не оказывала никакого влияния на распределение продуктов. Такое поведение наводит на мысль, что состав среды у поверхности анода должен отличаться от ее состава в объеме электролита.

Установлено, что на распределение продуктов очень сильно влияет природа аниона фонового электролита [18]. Так, при проведении этой реакции в смеси MeCN—H_2O (9 : 1) на фоне перхлората тетрабутиламмония выходы продукта ацетамидирования и спирта составляют соответственно 95 и 5 %; при замене иона перхлората ионом тетрафторбората соотношение этих продуктов меняется на обратное (5 и 95 % соответственно), т. е. изменяется в 400 раз. Причина этого неясна. Предполагают, что ион BF_4^- сольватируется уксусной кислотой, в результате чего кислота переносится к поверхности анода [18]; альтернативное объяснение сводится к тому, что образование бензильного катиона из $PhCH_2OH$ может в большей степени катализироваться образующейся на аноде $HClO_4$, которая является более сильной кислотой, чем HBF_4 [19].



(23.7)

Эффективное гидроксилирование ароматического ядра может быть осуществлено не непосредственно, а путем ацетоксилирования с последующим гидролизом (см. ниже).

В целом прямое анодное гидроксилирование нельзя рассматривать как реакцию, имеющую препаративное значение; из-за наличия следовых количеств воды в электролитах она является важной (и мешающей) побочной реакцией в большинстве процессов анодного окисления. Изучение этой реакции электрохимическими методами на количественном уровне является сложной задачей. С точки зрения препаративного синтеза данная реакция может обладать определенными преимуществами в тех случаях, когда дальнейшее окисление гидроксильного производного дает лишь один продукт и протекает с хорошим выходом. В дополнение к рассмотренному выше синтезу хинона следует упомянуть реакцию гидроксилирования боковой цепи метилзамещенных аренов; конечным продуктом являются соответствующие карбоновые кислоты [5, 11].

23.1.2. Алкоксилирование

Алкоксилирование в ряде случаев может быть осуществлено путем электролиза в спирте, содержащем соответствующий электролит — гидроксид калия, метоксид натрия, цианид натрия или нитрат аммония. В эту реакцию могут вступать ароматические соединения (известно алкоксилирование как по ядру, так и по боковой цепи), алкены (аллильное алкоксилирование), *N*-алкиламиды, *N,N*-диалкиламины и простые эфиры. Во многих

случаях алкоксилирование, протекающее путем замещения, является побочной реакцией, конкурирующей с алкоксилированием, происходящим путем присоединения [5, 6].

Показано, что окисление растворов электролитов в метаноле происходит при более низких потенциалах, чем окисление многих ароматических соединений, поэтому можно предположить наличие непрямого механизма при α-метоксилировании толуола, этилбензола и кумола [20]. Сильное влияние на выход продуктов α-метоксилирования оказывает природа аниона; эффективность процесса уменьшается в ряду $F^- \approx ClO_4^- > CN^- \approx HO^- > Cl^- \approx MeO^- > Br^-$. Возможные механизмы реакции описываются уравнениями (23.8)—(23.12).

$$MeOH \xrightarrow{-e-H^+} HO\dot{C}H_2 \qquad (23.8)$$

$$\text{или } MeO^- \xrightarrow{-e} MeO\cdot \qquad (23.9)$$

$$RH + X\cdot \xrightarrow[-HX]{} R\cdot \xrightarrow{-e} R^+ \qquad (23.10)$$

$$X\cdot = H\dot{O}CH_2, \quad MeO\cdot$$

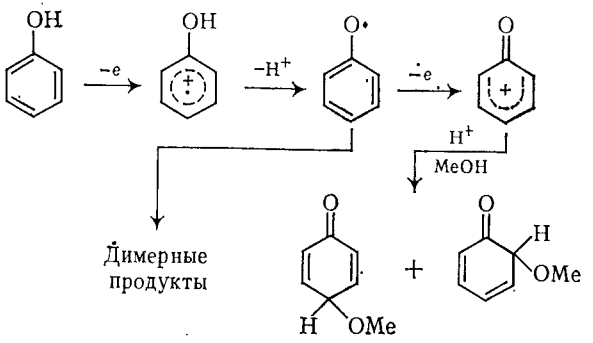
$$R\cdot + MeO\cdot \longrightarrow ROMe \qquad (23.11)$$

$$\text{или } R^+ + MeOH \xrightarrow{-H^+} ROMe \qquad (23.12)$$

Поскольку нельзя ожидать, что ионы фтора или перхлората могут окисляться в данных условиях, то следует полагать, что электрохимически активным веществом является метанол, превращающийся в промежуточные радикальные продукты X•, которые затем реагируют с исходным соединением (см. уравнение 23.10). Поскольку в метаноле связь О—Н значительно прочнее, чем связь С—Н, то таким продуктом скорее всего является $HO\dot{C}H_2$. В щелочной же среде в качестве электрохимически активного вещества выступает, по-видимому, метоксид-ион. Отсутствие продуктов димеризации бензильных радикалов очевидно свидетельствует о том, что реакция протекает с участием катиона (уравнение 23.12), а не радикала (уравнение 23.11).

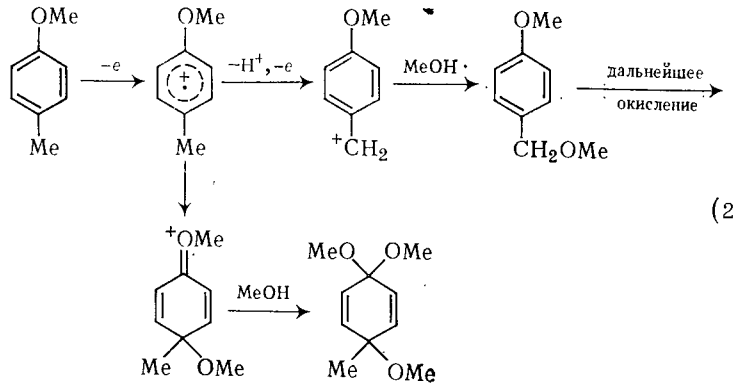
Дополнительным аргументом в пользу непрямого механизма может служить тот факт, что α-метоксилирование тетралина в метанольном растворе цианида натрия протекает при потенциале, равном всего лишь 0,5 В (отн. нас. КЭ), тогда как потенциал полуволны тетралина равен ≈1,9 В [21]. Особенно подробно изучен процесс анодного метоксилирования фенолов [22, 23] и алкиланизолов [24]; при этом многие продукты метоксилирования фенола в условиях эксперимента подвергаются дальнейшему окислению. Однако в отдельных случаях найдены условия, позволяющие осуществлять селективное получение *пара-* или *орто*-метоксилированных диенонов или димерных продуктов. Считают, что метоксилирование происходит в результате взаимодействия метанола с анодно генерируемыми фен-

оксилиевыми ионами, в то время как димерные продукты образуются в результате сочетания феноксильных радикалов (уравнение 23.13).



(23.13)

Предполагаемый механизм процесса окисления алкиланизолов в метаноле, содержащем различные электролиты [24], в случае *п*-метиланизола может быть описан уравнением (23.14). Справедливость этой схемы может быть подтверждена данными вольтамперометрических измерений. Был сделан вывод [24], что отщепление протона из боковой цепи происходит быстро, причем атака по ароматическому ядру может конкурировать с этим процессом только в том случае, если она также протекает с высокой скоростью. Это возможно, если имеет место взаимодействие типа радикал — радикал (как предполагаются в случае метоксилирования) или взаимодействие катион-радикала с сильным нуклеофилом (как предполагаются для цианирования и ацетоксилирования).



(23.14)

Аналогичным образом была исследована и реакция алкоксилирования *N,N*-диметиламидов (уравнение 23.15) в спиртовом растворе нитрата аммония [25], в которой выход по току продукта алкоксилирования значительно выше. При использовании нитрата реакция протекает «чище» и с более высоким выходом, чем в случае алкоксида натрия. В метанольном растворе ни-

трата аммония форма вольтамперных кривых на платиновом аноде не меняется при введении субстрата и, следовательно, он окисляется при более положительных потенциалах. Наиболее вероятным в данном случае является механизм, включающий в качестве первой стадии разряд нитрат-иона с образованием нитрат-радикала (уравнения 23.16—23.18).

$$RCONMe_2 + R'OH \xrightarrow[-H^+]{-2e} RCON(Me)CH_2OR' \quad (23.15)$$

(52—82 %)

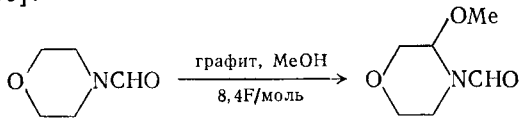
R = H, Me, Ph; R′ = Me, Et, *н*-Bu

$$NO_3^- \xrightarrow{-e} \dot{N}O_3 \quad (23.16)$$

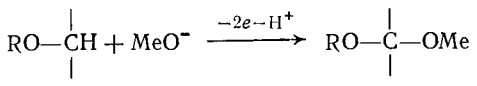
$$RCONMe_2 + \dot{N}O_3 \longrightarrow RCON(Me)\dot{C}H_2 + HNO_3 \quad (23.17)$$

$$RCON(Me)\dot{C}H_2 \xrightarrow{-e} RCON(Me)\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{MeOH} RCON(Me)CH_2OMe \quad (23.18)$$

Эту реакцию можно осуществить при сравнительно больших (≈1 кг) загрузках исходного вещества [26—29]. Так, например, с использованием электролизера капиллярно-щелевого типа с графитовым анодом было проведено метоксилирование некоторых *N*-формилпроизводных (загрузка 0,5 кг) [27, 29] (уравнение 23.19). Удалось также провести полиалкоксилирование *N*,*N*-диметилформамида [28]. α-Метоксилирование насыщенных простых эфиров (уравнение 23.20) может быть осуществлено с выходом 10—30 % путем электролиза в метанольном растворе метоксида натрия или нитрата аммония (см. уравнение 23.14). В этом случае наиболее вероятным также является непрямой механизм [30].



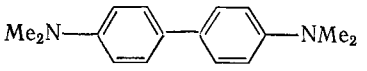
(92 %) (23.19)



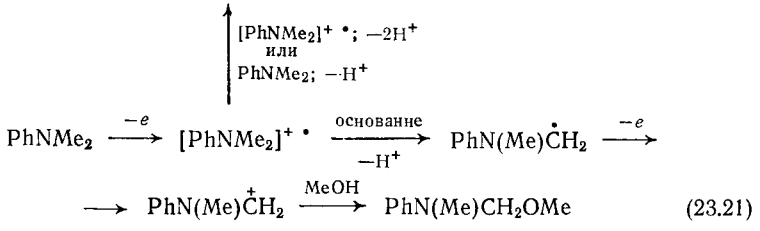
(23.20)

Доказано, что при метоксилировании *N*,*N*-диметиланилина в метанольном растворе гидроксида калия происходит перенос электрона от вещества к аноду; основным продуктом реакции является соединение (1) [31, 32]. С помощью вольтамперометрии можно показать, что исходный амин окисляется при более низких потенциалах, чем растворитель или фоновый электролит. Аналогичным образом процесс протекает и в метанольном растворе нитрата аммония, где в качестве основного продукта выделен димер (2). В обоих случаях механизм реакции включает в качестве первой стадии перенос электрона от *N*,*N*-диметиланилина с образованием катион-радикала, который затем в зависимости от основности среды вступает в различные реакции. В при-

сутствии сильного основания происходит отщепление протона, и образующийся радикал окисляется до катиона; если же сильное основание отсутствует, то может протекать димеризация катион-радикалов или атака исходного соединения катион-радикалом (уравнение 23.21).

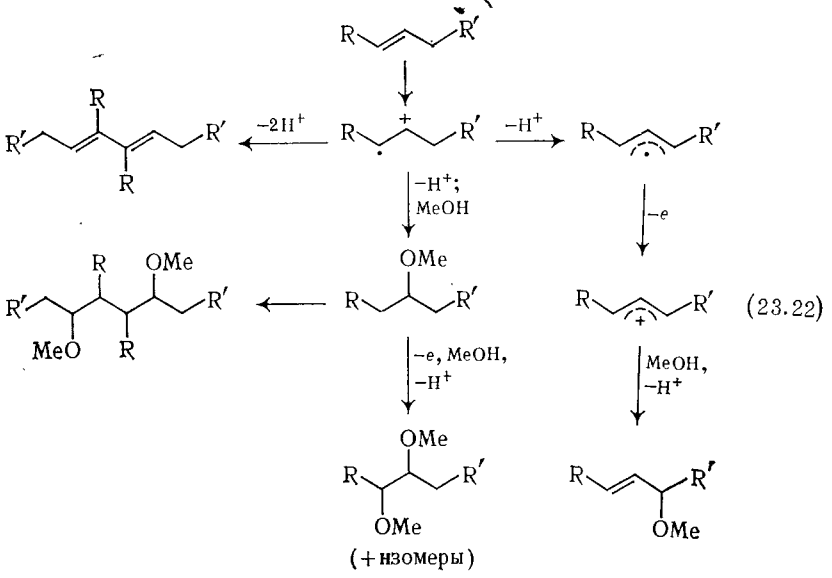


(2)



(1) (23.21)

Аналогичным образом при электролизе в метанольном растворе гидроксида калия ведет себя и *N*,*N*-диметилбензиламин [33]. Тот необычный факт, что замещение в этом случае протекает преимущественно по метильной (а не по метиленовой) группе, может быть в принципе обусловлен адсорбцией [31], но обсуждаемые экспериментальные результаты получены при потенциалах, при которых протекает разряд как амина, так и метоксид-иона [32]. В то же время электролиз при контролируемом потенциале в отсутствие метоксид-иона приводит только к образованию протонированной формы исходного соединения и некоторого количества деалкилированных продуктов [33б]. Таким

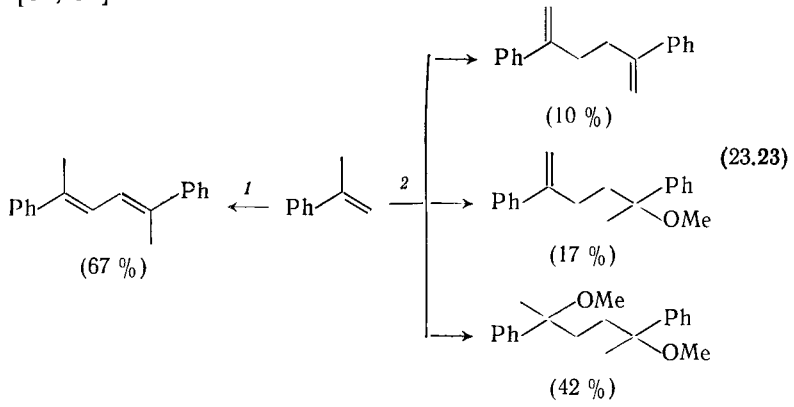


(23.22)

образом, можно сделать вывод, что в первом из упомянутых выше экспериментов в реакции принимает участие метоксильный радикал.

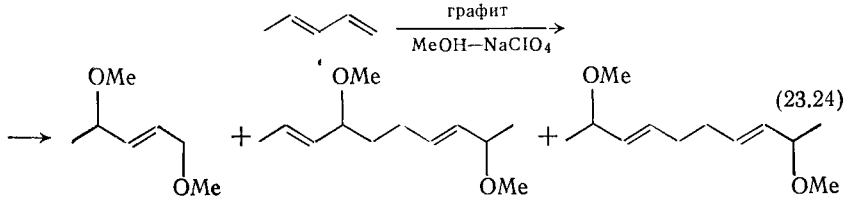
При анодном окислении алкенов и диенов [34—38], а также циклопропанов [39—41] в метанольных средах нередко происходит аллильное метоксилирование. Эта реакция обычно сопровождается образованием продуктов присоединения и сочетания (уравнение 23.22).

Аллильное метоксилирование протекает с умеренными выходами (≈25 %), чем невыгодно отличается от аллильного ацетоксилирования (см. ниже) [42]. Некоторые характерные примеры реакций, приводящих как к продуктам метоксилирования, так и к продуктам сочетания, приведены ниже (уравнения 23.23, 23.24 [37, 38].



(23.23)

1 — графитовый анод; MeOH—NaOMe—$NaClO_4$; 1,6B(Ag/AgCl);
2 — графитовый анод; 1,1B



(23.24)

[21 %; + изомеры (8 %)] [9 %; + изомеры (8 %)]

Таким образом, алкоксилирование многих соединений, по-видимому, протекает по непрямому механизму, включающему в качестве первой стадии образование радикальных частиц в результате разряда растворителя и(или) фонового электролита. Для легко окисляющихся веществ возможен прямой механизм; в этом случае часто образуются продукты сочетания.

23.1.3. Ацилоксилирование

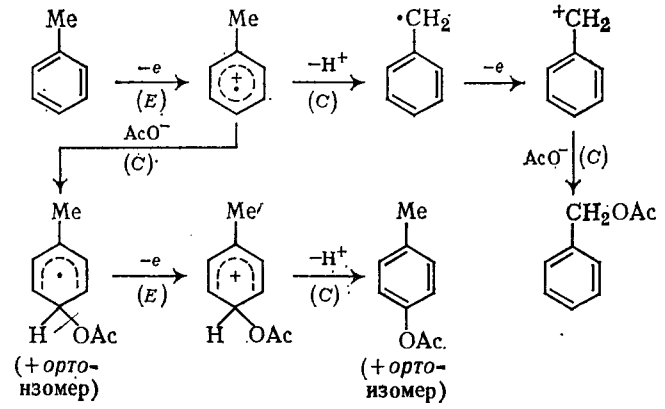
Путем электролиза ароматических и алкилароматических соединений [8], алкенов [42, 43], бензиловых эфиров [44] или *N*-алкиламидов [6, 25, 45] в соответствующем растворителе

в присутствии карбоксилатов может быть осуществлено замещение атома водорода на ацилоксигруппу. В случае трифторацетоксилирования (см. ниже) в качестве субстратов могут быть использованы многие относительно неактивные соединения. Наиболее широко распространен процесс ацетоксилирования, протекающий в уксусной кислоте на анодах из платины, диоксида свинца и графита. При этом в качестве фонового электролита применяют обычно ацетат натрия, хотя в отдельных случаях могут быть использованы нитрат тетраметиламмония, тетрафторборат тетрабутиламмония, *n*-толуолсульфонат тетраэтиламмония, перхлорат натрия и др. В случае, когда соответствующие карбоксилатам кислоты не могут служить растворителями, реакции ацилоксилирования проводят в диметилформамиде [45] или ацетонитриле [46—48].

В отличие от существовавших ранее представлений [49—51], ацилоксилирование не протекает путем атаки ацилокси-радикала, так как растворы ацетата натрия в уксусной кислоте не склонны к легкому окислению (см. гл. 14), а время жизни ацилокси-радикала, по-видимому, должно быть крайне мало. Установлено [52], что соединения, способные вступать в реакцию ацетоксилирования, дают в упомянутой выше среде полярографическую волну на вращающемся платиновом аноде. Результаты электролиза при контролируемом потенциале, близком к потенциалу полуволны субстрата, однозначно свидетельствуют о том, что эта волна обусловлена реакцией ацетоксилирования. В то же время соединения, потенциал полуволны которых значительно более положителен, чем потенциал разряда системы уксусная кислота — ацетат натрия, не вступают в реакцию ацетоксилирования [53]. В зависимости от потенциала окисления образующегося продукта (или полупродуктов) выход продуктов ацетоксилирования может меняться в широких пределах. Выходы низки в тех случаях, когда ацетоксилированию подвергаются ядра ароматических соединений, и довольно высоки при ацетоксилировании активированных атомов углерода.

Характерная особенность рассматриваемой реакции заключается в том, что для ацетоксилирования ароматических соединений в ядро необходимо присутствие ацетат-иона [53]; ацетоксилирование соединений других типов протекает в присутствии как ацетата, так и других анионов [25, 42, 54]. Реакции ацетоксилирования по ядру и по боковой цепи могут быть описаны в рамках механизма *ECE* (уравнение 23.25). Вполне возможно, что для атаки ароматического ядра катион-радикалом необходимо наличие сильного нуклеофила (например, ацетат-иона), тогда как для отрыва протона из боковой цепи катион-радикала достаточной основностью обладает и ряд других частиц. Следует отметить, что в тех случаях, когда такое сравнение возможно, наблюдается близкое сходство в распределении продуктов, образующихся при анодном окислении и окислении пероксодисульфатом калия и комплексами серебра(II) [55, 56],

т. е. реагентами, которые, как известно, вызывают образование катион-радикалов в результате одноэлектронного окисления.



(23.25)

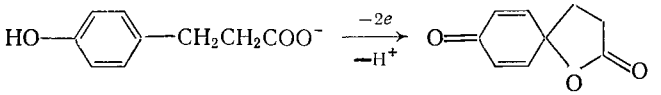
При анодном ацетоксилировании ряда монозамещенных бензолов было определено распределение изомеров [53]. Эта реакция очень похожа на обычные процессы электрофильного ароматического замещения, возможно потому, что относится к низкоселективным реакциям. Изотопный эффект k_H/k_D при ацетоксилировании анизола по ароматическому ядру равен единице, тогда как при α-замещении в этилбензолах он составляет 2,6 Причина этого недостаточно ясна [4].

Использование эмульсионных систем (например, AcOH—NaOAc—CH_2Cl_2—ArH) с Bu_4NHSO_4 в качестве межфазного переносчика в случае препаративного ацетоксилирования, по-видимому, не дает каких-либо преимуществ [57], однако может существенно облегчить осуществление других реакций анодного замещения, например реакции цианирования (см. ниже).

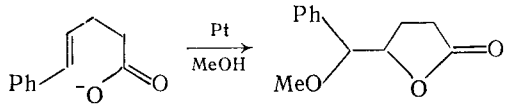
При окислении ряда «дезактивированных» бензолов в присутствии трифторацетата можно получить трифторацетоксипроизводные [58—61]. Трифторацетоксипроизводные соединений типа PhX (где X = CO_2Me, NO_2, CF_3, COMe, COPh и CN), полученные путем анодного окисления в CH_2Cl_2—CF_3CO_2H—Et_4NBF_4 [59], CF_3CO_2H—CF_3CO_2Na [58] или $MeNO_2$—CF_3CO_2H [60], в процессе последующей обработки гидролизуются до фенолов. Выходы фенолов составляют 20—80 %, причем обычно образуется существенное количество *мета*-замещенных фенолов. В случае хлорбензола продолжительный электролиз в CF_3CO_2H—CF_3CO_2Na с последующим гидролизом дает с хорошим выходом соответствующие производные резорцина и пирокатехина [61].

Описан ряд реакций внутримолекулярного ацилоксилирования [52, 62—69] (см., например, уравнения 23.26—23.28). Исходя из структуры образующихся продуктов, логичнее всего

предположить, что они возникают в результате внутримолекулярной атаки на катион-радикал, возникающий на первой стадии процесса [69].

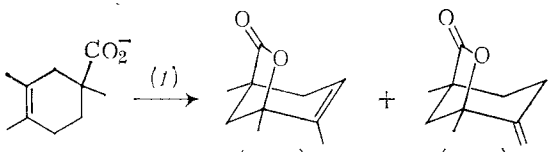


(23.26)



(23.27)

(90 %)



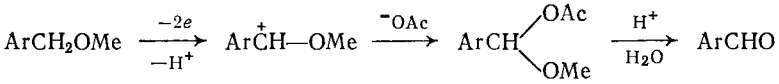
(23.28)

(44 %) (38 %)

(+изомеры; 12 %)

I—Pt-анод, 1,65 В (отн. Ag), MeCN—H_2O (10 %), $LiClO_4$ (0,1 моль/л)

Описано ацилоксилирование ряда бензиловых эфиров (уравнение 23.29). В этом процессе, по-видимому, происходит образование ацетата полуацеталя, который в процессе последующей обработки гидролизуется до альдегида [44]

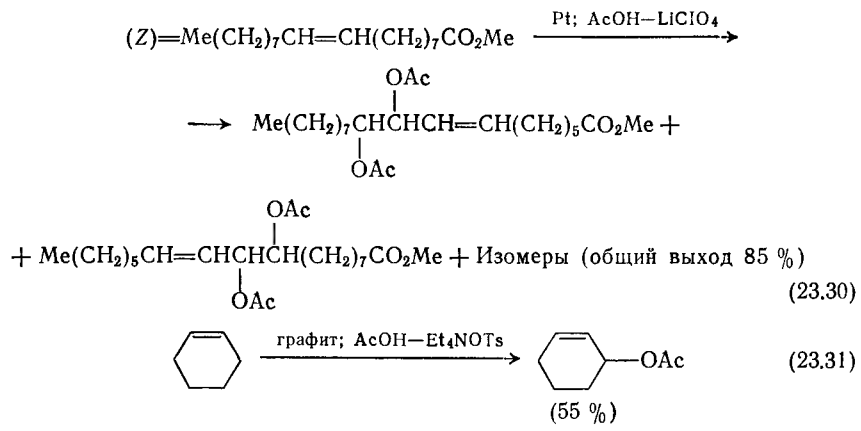


(23.29)

(30 — 70 %)

Ацетоксилирование алкенов протекает по аллильным положениям [42, 43] и конкурирует с процессом присоединения ацетоксигрупп к двойной связи или системе двойных связей. Механизм данной реакции практически полностью аналогичен рассмотренному ранее механизму метоксилирования (см. уравнение 23.22). Окисление ацетата протекает с трудом, поэтому в его присутствии можно осуществлять анодное окисление простых неактивированных алкенов. Хотя последующие реакции промежуточных катионных частиц не отличаются высокой селективностью, но при выборе соответствующих условий данный метод вполне может конкурировать с немногочисленными химическими методами. Так, например, оптимизация условий анодного ацетоксилирования метилолеината [43] позволяет получить продукт

моноацетоксилирования с выходом 60 %, а продукт диацетоксилирования с выходом 85 %. Примером процессов, возможно представляющих интерес с точки зрения синтеза, могут служить также реакции (23.30) и (23.31).

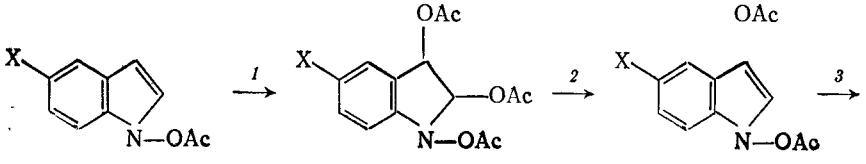


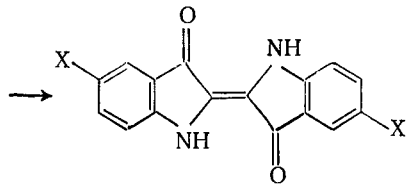
(23.30)

(23.31)

В трифторуксусной кислоте, содержащей тераалкилфторбораты, окисление *н*-алканов может быть проведено таким образом, чтобы образующиеся при этом карбениевые ионы вступали в реакцию, приводящую к вторичным трифторацетатам [70].

Большое внимание было уделено исследованию механизма реакции ацетоксилирования *N*-алкиламидов и применению ее в синтезе [6, 25, 45]. В электролитах, содержащих карбоксилаты щелочных металлов, эта реакция протекает, по-видимому, по прямому механизму; в тех случаях, когда фоновым электролитом служит нитрат, реализуется непрямой механизм, включающий стадию отрыва атома водорода от *N*-алкильной группы анодно генерируемым нитрат-радикалом (ср. с метоксилированием, уравнения 23.16—23.18). Аналогичная ситуация наблюдается и при ацетоксилировании боковой цепи алкилароматических соединений в присутствии нитрат-иона [54, 71, 72]. Препаративный метод замещения *N*-формилпроизводных, который дает хорошие результаты в случае метоксилирования, не пригоден для ацетоксилирования, по-видимому, из-за того, что образующиеся при этом продукты нестабильны в присутствии кислот [27]. Однако проводимое при контролируемом потенциале ацетоксилирование (в AcOH—Et_3N) является ключевой стадией в синтезе индиго из *N*-ацетилиндолинов или *N*-ацетилиндолов [73] (уравнение 23.32).





(23.32)

(82 %) X = H

(76 %) X = Br

1 — Pt, 1,1 — 1,7В (отн. нас. КЭ); AcOH—Et_3N; 4*F*/моль; *2* — нагревание; 140 — 145 °C; *3* — 1*M* водный раствор NaOH

23.1.4. Замещение нитрат-ионом

В уксусной кислоте, содержащей нитрат аммония, наряду с ацетоксилированием алкилароматических соединений по боковой цепи наблюдается образование арилметилнитрата $ArCH_2ONO_2$ с выходом, близким к выходу бензилацетата [54, 71, 72]. По-видимому, при этом происходит конкуренция реакций промежуточного арилметил-катиона с нитрат-ионом и с уксусной кислотой, выступающими в качестве нуклеофилов. Однако нельзя полностью исключить и возможность реакции по непрямому механизму, так как поведение фонового электролита имеет сложный характер [74].

23.2. Образование связей углерод—сера. Тиоцианирование

Фенолы и ароматические амины подвергаются тиоцианированию при электролизе в водных растворах, содержащих тиоцианат-ион [11]. Реакция протекает, по-видимому, по непрямому механизму, так как имеются убедительные доказательства, что тиоцианирующим агентом является тиоциан, образующийся в результате анодного окисления тиоцианат-иона [75]. В ацетонитриле окисление ионов SCN^- и $SeCN^-$ в присутствии фенола или различных ароматических аминов сопровождается тиоцианированием этих соединений (выходы 55—80 %) [76].

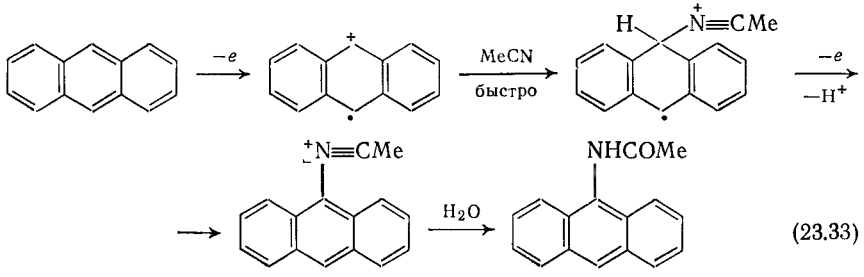
23.3. Образование связей углерод—азот

23.3.1. Ацетамидирование

Реакция ацетамидирования уже была частично рассмотрена в разд. 23.1.1 (см. уравнение 23.7). Наиболее подходящими субстратами для проведения ацетамидирования по боковой цепи являются метилбензолы, и поэтому они служили объектами многочисленных исследований, посвященных изучению механизма данной реакции и синтезу соответствующих продуктов [8, 77]. Ацетамидирование этилбензола и изопропилбензола дает главным образом другие продукты [78]. Большинство исследований

механизма процесса ацетамидирования выполнено на примере гексаметилбензола [77, 79]. Методом циклической вольтамперометрии были получены доказательства [80] того, что отщепление протона от катион-радикала гексаметилбензола происходит быстро, а от катион-радикала гексаэтилбензола — медленно. Отделение протона от катион-радикала мезитилена протекает достаточно медленно и его можно зафиксировать в эксперименте с вращающимся дисковым электродом [77].

Использование в качестве фоновых электролитов растворов перхлората или тетрафторбората в ацетонитриле позволяет достичь высоких анодных потенциалов [$\approx 3{,}6$ В (отн. Ag/Ag^+)] и, следовательно, в этих растворах могут быть получены карбениевые ионы, обладающие очень высокой реакционной способностью. Введение трифторуксусного ангидрида позволяет удалить следы воды [81] и подавить реакцию гидроксилирования, которая довольно часто отрицательно сказывается на результатах исследований механизма процесса (см. разд. 23.1.1). В тщательно осушенном ацетонитриле удалось осуществить ацетамидирование антрацена (выход 85 %) (уравнение 23.33); предполагаемый механизм этого процесса был подтвержден с помощью метода циклической вольтамперометрии. Подтверждением факта



(23.33)

быстрого взаимодействия катион-радикала антрацена с ацетонитрилом служит появление на вольтамперограммах, полученных в данных условиях, необратимого, двухэлектронного пика окисления при 1,2 В (отн. нас. КЭ), тогда как в среде CH_2Cl_2—$(CF_3CO)_2O$ соответствующий пик является одноэлектронным и обратимым. На платиновом аноде во влажном ацетонитриле, содержащем тетрафторборат тетраэтиламмония, ацетамидирование ароматических карбонильных соединений по ядру протекает с высоким выходом [59].

В растворах тетрафторбората тетраалкиламмония в ацетонитриле могут быть окислены даже *н*-алканы. При их использовании в качестве субстратов на полярограммах наблюдаются хорошо выраженные волны окисления. Расход электричества в процессе электролиза составляет 2 *F*/моль, при этом образуются продукты, имеющие ацетамидную группу у вторичного атома углерода; эти факты в случае *н*-октана [70] свидетельствуют в пользу механизма, показанного в уравнении [23.34]. В некоторых случаях наблюдается предшествующая реакция расщепления связей углерод — углерод (уравнение 23.35), наличие которой также может служить подтверждением образования промежуточного карбениевого иона [82].

$$\mathrm{Me(CH_2)_6Me} \xrightarrow[1]{-e} [\mathrm{Me(CH_2)_6Me}]^{+\bullet} \xrightarrow[-e]{-H^+}$$

$$\longrightarrow \mathrm{MeCH(CH_2)_5Me} + \text{3- и 4-Изомеры} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ MeCN}$$

$$\longrightarrow \underset{\mathrm{NHCOMe}}{\mathrm{MeCH(CH_2)_5Me}} + \underset{(33\ \%)}{\text{3-Изомер}} + \underset{(35\ \%)}{\text{4-Изомер}} \quad \underset{(32\ \%)}{} \qquad (23.34)$$

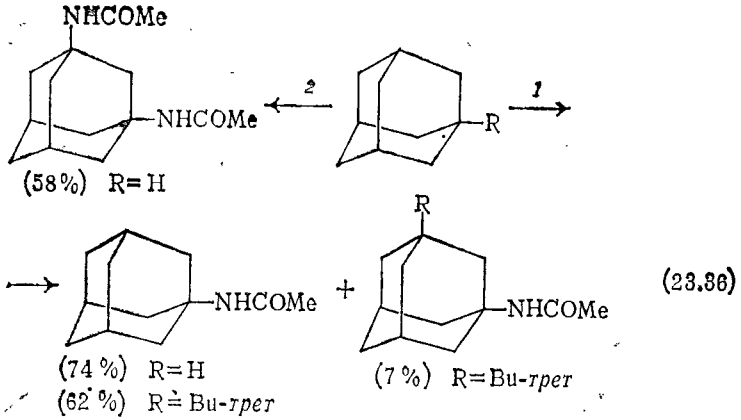
1 — Pt = анод, 2,8В (отн. Ag/Ag^+); $MeCN—Bu_4NBF_4$

(63 %) (47 %) (23.35)

1 — Pt-анод, 3,6В (отн. Ag/Ag^+); $MeCN—Et_4NBF_4$; 45 °C

Ряд исследований был посвящен анодному ацетамидированию полициклических углеводородов. Чаще всего объектами этих исследований служили замещенные адамантаны, так как они легко доступны и их окисление протекает относительно легко [83—87]. Полученные результаты объясняли, как правило, с точки зрения ожидаемой стабильности промежуточных карбениевых ионов и конкуренции реакций отрыва протона и расщепления связи углерод — углерод. В ряде случаев для объяснения результатов замещения были использованы потенциалы, полученные методом фотоэлектронной спектроскопии [84, 86]. Методом анодного ацетамидирования могут быть получены и дизамещенные адамантаны [87]. Для проведения этой реакции было создано удобное устройство, в котором промежуточные нитрилиевые ионы $RN=C^+Me$ улавливаются ионообменной смолой, находящейся в анодном пространстве ячейки [88]. Эта смола затем отделяется путем фильтрации и на завершающей стадии промывается водным раствором щелочи для получения ацетамидопроизводного. Описанный метод дает хорошие результаты в случае ряда углеводородов, включая адамантан, циклогексан и гексаметилбензол.

Сложные эфиры, кетоны и спирты в ацетонитриле также могут подвергаться замещению [89—93]. Некоторые из этих веществ окисляются в той же области потенциалов, что и электролит и поэтому представляется вполне вероятным, особенно в случае эфиров, что реакция протекает по непрямому механизму, включающему в качестве первой стадии отрыв атома водорода радикалом, образовавшимся из электролита [90]. Сказанное выше может быть проиллюстрировано несколькими примерами реакций ацетамидирования (уравнения 23.36—23.41).



(23.36)

1—Pt-анод, 2,5 В (отн. Ag/Ag^+), $MeCN–Bu_4NBF_4$;
2—Pt-анод, 3,0 В (отн. Ag/Ag^+), $MeCN–Bu_4NBF_4$

$$Me(CH_2)_3COMe \xrightarrow[MeCN-LiClO_4]{Pt;\ 2{,}3В(Ag/Ag^+)} MeCH(NHCOMe)(CH_2)_2COMe \quad (40\ \%) \qquad (23.37)$$

$$Me_3CCOMe \xrightarrow[MeCN-LiClO_4]{Pt;\ 2{,}15В\ (Ag/Ag^+)} Me_3CNHCOMe + MeCO_2H \quad (80\ \%) \qquad (23.38)$$

$$Me(CH_2)_4CO_2Me \xrightarrow{1} MeCH(NHCOMe)(CH_2)_3CO_2Me \qquad (23.39)$$

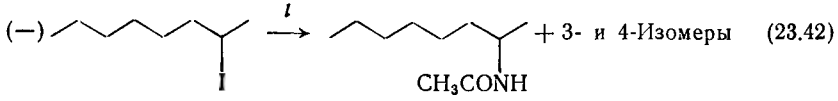
цис- и *транс-*

1 — Pt-анод; MeCN; 2,7В (Bu_4NCl или Et_4NClO_4) или 3,1В (Et_4NBF_4)

$$PhCH(Me)OH \xrightarrow[MeCN-Bu_4NBF_4]{Pt;\ 2{,}2В\ (Ag/Ag^+)} PhCOMe \quad (83\ \%) \qquad (23.40)$$

$$PhCH(CMe_3)OH \xrightarrow[MeCN-Bu_4NBF_4]{Pt;\ 2{,}2\ В\ (Ag/Ag^+)} PhCHO + Me_3CNHCOMe \quad (60\ \%) \qquad (23.41)$$

Ацетамидирование протекает также при анодном окислении в ацетонитриле карбоксилатов (см. гл. 14) и алкилгалогенидов [83, 94—101]. Механизм расщепления алкилгалогенидов, в частности иодидов, является предметом многочисленных экспериментальных работ и дискуссий. На основании сравнения результатов перегруппировки катионов, образующихся (предположительно) при окислении алкилиодидов, и перегруппировки тех же катионов, полученных путем сольволиза тозилатов, было сделано предположение, что образованию катионов при электролизе способствует ацетонитрил [97, 98]. В пользу S_N2-характера данного процесса говорит и то обстоятельство, что при окислении оптически активного 2-иодоктана [Pt, 2,2 В (отн. Ag/Ag^+); $MeCN–Bu_4NBF_4$] (уравнение 23.42) наблюдается 20 %-ная инверсия конфигурации. Однако необходимо учитывать и возможность альтернативного механизма, основанного на известном факте, что при потенциалах, при которых проводят расщепление связи в алкилиодиде, происходит процесс анодного окисления иода до иода(I) [99]. Процесс, описываемый уравнениями (23.43), (23.44), включает в качестве катализатора иод, некоторое количество которого первоначально образуется в результате прямого процесса расщепления связи.



(70 %; рацемизация 75 %) (30 %) (23.42)

$$RI + «I^+» \xrightarrow[анод]{} I_2 + R^+ \qquad (23.43)$$

$$R^+ \longrightarrow RNHCOMe \qquad (23.44)$$

23.3.2. Нитрование

Образование нитросоединений при электролизе суспензии ароматических углеводородов в разбавленном растворе азотной кислоты известно давно [9]. Было принято считать, что этот процесс обусловлен высокой концентрацией азотной кислоты у поверхности электрода, благодаря чему здесь протекает обычная реакция электрофильного нитрования. Подтверждением этого, по-видимому, могут служить результаты исследования процесса анодного окисления нитрат-иона в нитрометане [102], продуктом которого является пентаоксид азота (уравнения 23.45, 23.46). В водном растворе указанные реакции должны приводить к образованию азотной кислоты.

$$NO_3^- \xrightarrow{-2e} NO_2^+ + {}^1/_2O_2 \qquad (23.45)$$

$$NO_2^+ + NO_3^- \longrightarrow N_2O_5 \qquad (23.46)$$

Однако данные, полученные при изучении анодного поведения антрацена [103] в расплаве нитрата тетрабутиламмония при 150 °С, можно рассматривать как аргументы в пользу иного механизма нитрования. В указанной среде потенциал окисления антрацена равен 0,96 В (отн. хлоросеребряного электрода), и электролиз при контролируемом потенциале, равном 1,18 В, дает смесь 9-нитро-, 9,10-динитро- и 4,9-динитроантраценов. Поскольку анодный разряд используемого расплава происходит при потенциалах, равных $\approx$2,4 В, то есть все основания считать, что образование нитрующего агента путем окисления нитрат-иона в данном случае не происходит. Об этом же говорит и тот факт, что нафталин, для которого в этой среде $E_{1/2} \approx$ $\approx$ 2,2 В, не подвергается нитрованию в процессе электролиза при потенциале, равном 1,1 В. В то же время нельзя полностью исключить возможность того, что нитрование в расплаве соли является гомогенным процессом, так как известно [104], что

при повышенной температуре (250—300 °С) в расплавах нитратов может быть осуществлено нитрование ароматических и даже алифатических углеводородов.

Анодное окисление ароматических углеводородов в ацетонитриле, содержащем нитрит серебра, приводит к мононитропроизводным, структура которых свидетельствует о том, что процесс протекает через образование на первой стадии катион-радикала [105]. Алкены также могут быть окислены в присутствии нитрита серебра. Образование нитросоединений в этом случае происходит в зависимости от структуры алкена по реакции замещения или присоединения. Наиболее характерными примерами такого рода реакций могут служить совместный электролиз антрацена и нитрита серебра при 1,3 В (отн. нас. КЭ), в результате которого с выходом 47 % (выход по току 28 %) был получен 9-нитроантрацен, и электролиз 1,1-дифенилэтана при 1,5 В с образованием 2-нитро-1,1-дифенилэтана (выход 40 %). В обоих этих случаях количество электричества, затраченное в процессе электролиза, составляло $1F$/моль.

Делать какие-либо заключения о механизме процесса на основании такого рода экспериментов довольно рискованно. Так, в качестве одного из возможных путей гомогенного электрофильного замещения неоднократно рассматривался механизм (уравнение 23.47), включающий стадию переноса электрона [106—108]. В частности, отмечалось [108], что данная реакционная схема вытекает из сравнения значений потенциалов полуволны окисления в ацетонитриле для NO_2 [$E_{1/2} = 1{,}82$ В (отн. нас. КЭ), нафталина (1,34 В), анизола (1,4 В) и мезитилена (1,62 В). Считали, что такой механизм подтверждается успешным нитрованием нафталина в процессе его электролиза в присутствии NO_2 при потенциале 1,3 В (отн. хлоросеребряного электрода). Однако более детальное исследование показало, что данная реакция протекает главным образом как гомогенное нитрование N_2O_4, катализируемое протонами, первоначальным источником которых являются органические катион-радикалы [109].

$$E^+ + ArH \rightleftarrows E\bullet + ArH^{+\bullet} \longrightarrow \dot{A}rEH \longrightarrow ArE + H^+ \qquad (23.47)$$

Алифатические *гем*-динитросоединения могут быть получены путем анодного окисления нитропарафинов в водном щелочном растворе в присутствии избытка нитрит-ионов [110]. Значительно более высокие выходы могут быть достигнуты при использовании в качестве окислителя ионов серебра [111]; этим объясняют хорошие результаты, полученные при непрямом окислении путем генерирования катионов серебра с помощью серебряного анода [112].

23.3.3. Замещение азид-ионом

1-Азидо-1-нитроалканы могут быть получены с хорошим выходом путем анодного окисления 1-нитроалканов в присутствии азид-ионов на платиновом или никелевом аноде в водном щелочном растворе [113]. Полагают, что механизм процесса включает атаку первоначально образующимся азид-радикалом аниона нитроалкана.

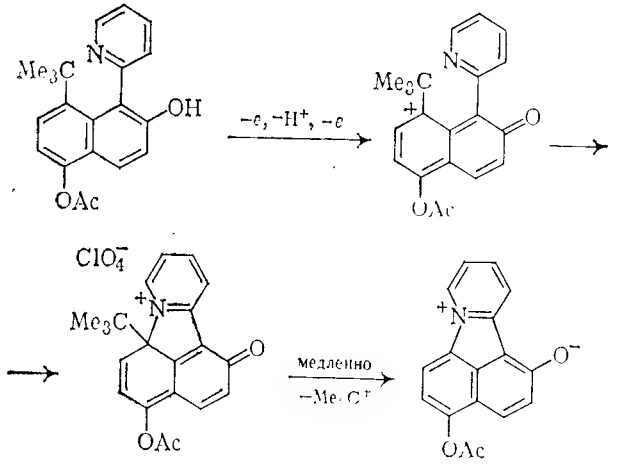
23.3.4. Замещение цианат-ионом

Замещение алкилароматических соединений цианат-ионами протекает как по ядру, так и по боковой цепи [114]. Так, электролиз анизола в метанольном растворе цианата калия сопровождается замещением атома водорода на метилкарбамоильную группу (через изоцианат); при потенциале 1,1 В замещение не идет. Считают, что данная реакция протекает путем прямого замещения. Выход продукта замещения довольно низок (менее 20 %).

23.3.5. Пиридинирование

Азотсодержащие основания (например, амины) обычно не могут быть использованы в реакциях анодного замещения в качестве нуклеофильных агентов, так как они сами легко окисляются. Исключением из этого правила является пиридин. Винильный протон в очень легко окисляющемся трис(*n*-метоксифенил)этилене в процессе анодного замещения может быть замещен на остаток пиридина с образованием соответствующей пиридиниевой соли [115]. Аналогичные реакции анодного пиридинирования наблюдались и были подробно исследованы в случае шиффовых оснований [116] и *N*-метил-4-метоксибензанилида [117].

Эта реакция представляет несомненный препаративный интерес; с ее помощью можно получать с довольно хорошим выходом (≈ 50 %) некоторые гетероциклические цвиттер-ионы [118] (уравнение 23.48). Данную реакцию можно также рассматривать как пример процесса, в котором в качестве уходящей группы выступает не протон, а карбиниевый ион.

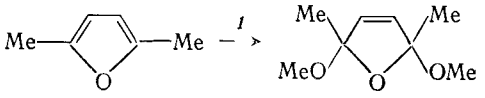


(23.48)

23.4. Образование связей углерод—углерод

23.4.1. Цианирование

Анодное цианирование относится к числу реакций, представляющих существенный интерес с точки зрения препаративного синтеза, так как она позволяет осуществлять прямое введение цианогруппы в ароматическое ядро [119—132]. В отличие от ацилоксилирования и алкоксилирования продукт реакции в данном случае благодаря сильному электроноакцепторному влиянию цианогруппы окисляется труднее, чем исходное вещество, и, в принципе, может быть получен с высоким выходом. Довольно часто реакцию проводят в метанольном растворе цианида калия [119—125], однако при этом идет конкурирующий процесс метоксилирования (см., например, [133] и уравнение 23.49). Избежать этого можно путем использования в качестве фонового электролита раствор цианата тетраэтиламмония в ацетонитриле [126]. Хорошие результаты дает использование эмульсий в сочетании с катализаторами фазового переноса [128—131].



(23.49)

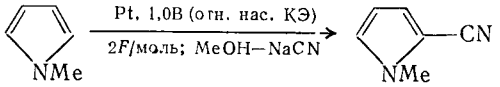
(60 %) *цис* : *транс* = 2 : 1

1 — Pt-анод; 1,0—1,3В (отн. нас. КЭ); 2*F*/моль; MeOH—NaCN

Первоначально полагали, что цианирование протекает как гомолитическая реакция замещения анодно генерируемыми циано-радикалами [119]. Однако хотя заметное окисление цианид-иона наблюдается уже при потенциале ≈0,5 В (отн. нас. КЭ), процесс цианирования протекает только в области потенциала полуволны субстрата. Это обстоятельство, как и в случае реакции ацетоксилирования, может служить сильным аргументом в пользу прямого механизма [120, 125, 126]. Факт подавления процесса окисления цианид-иона указывает на адсорбцию органического субстрата на аноде. Хорошим примером этого может служить анодное окисление циклогексена в метанольном растворе цианида натрия (0,8 моль/л). Подавление процесса окисления цианид-иона при введении циклогексена хорошо видно из вольтамперных кривых [134]. Состав продуктов в данном случае сложен и непостоянен, но всегда включает соединения, образовавшиеся в результате аллильного метоксилирования, цианирования и изоцианирования.

Было исследовано распределение изомеров при цианировании ароматических соединений [123—126]. Селективность реакции цианирования значительно превосходит селективность процесса анодного ацетоксилирования. Высокая региоселективность цианирования была использована при синтезе 2-цианопирролов

(уравнение 23.50) и 2-цианоиндолов [132]. В тех случаях, когда положение 2 занято, цианирование идет по положению 3. По высокой эффективности замещения большинство исследованных пирролов и индолов резко отличаются от фуранов, для которых возможна только реакция присоединения (см. уравнение 23.49). Реакция изоцианирования в этих случаях не наблюдалась.



(23.50)

(64 %)

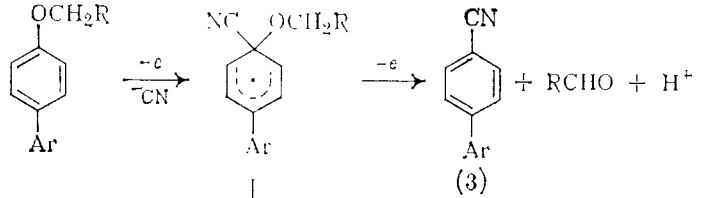
Наличие прямой атаки цианид-иона на катион-радикалы ароматических соединений было показано методом циклической вольтамперометрии [127]. В присутствии цианид-иона обратимый одноэлектронный процесс окисления антрацена приобретает необратимый характер и приводит к смеси цианo- и изоцианопроизводных, образующихся в результате присоединения по положениям 9 и 10. Цианирование по кольцу, по-видимому, лучше всего проводить с использованием эмульсий (обычно смесь дихлорметана и водного раствора цианида натрия) и катализаторов фазового переноса. Такая методика подробно описана применительно к реакциям моноцианирования нафталина и анизола; выходы по веществу составляют 50—70 % [128, 129]. Несколько более низкий выход наблюдается в случае диметоксибензолов [129].

Цианирование *транс*-стильбена и *транс*-4,4-диметоксистильбена с использованием эмульсионной системы дает в случае *транс*-стильбена смесь продуктов присоединения и замещения (в том числе и продуктов замещения винильных протонов), тогда как в случае *транс*-4,4-диметоксистильбена основной реакцией является замещение винильных протонов [131].

В условиях цианирования по кольцу алкилароматические соединения не образуют продуктов замещения в боковой цепи [123—125]. Об этом загадочном обстоятельстве и о предпринятых в последнее время попытках объяснить его уже упоминалось в начале данной главы.

В большинстве случаев процесс цианирования сопровождается отщеплением протона, но в ряде случаев можно с хорошим выходом осуществить и замещение алкоксигруппы [126, 130]. Так, например, 1,2- и 1,4-диметоксибензолы подвергаются цианированию путем замещения одной из метоксигрупп, которое протекает, по-видимому, по механизму *ECE*. Однако в случае анизола и 1,3-диметоксибензола замещение метоксигруппы не происходит, и эти соединения реагируют обычным образом, давая продукты замещения по ядру. По-видимому, для замещения метокси-группы решающее значение имеет наличие активирующей группы в *орто*- или *пара*-положениях. Дальнейшие превращения отщепившейся алкоксигруппы не всегда ясны. Присут-

ствие альдегидов и спирта среди продуктов анодного цианирования 4,4′-диалкоксибифенилов [130], а также отщепление бензилоксильного радикала от катион-радикала дибензилового эфира [135] можно рассматривать как подтверждение механизма, описываемого уравнением (23.51). Для диалкоксибифенилов (см. уравнение 23.51) хорошие результаты дает использование эмульсионных систем. Некоторые из продуктов этой реакции являются представителями важного класса жидких кристаллов.

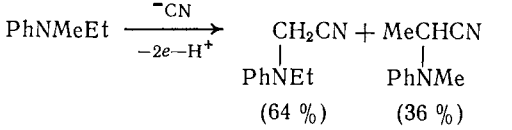


(23.51)

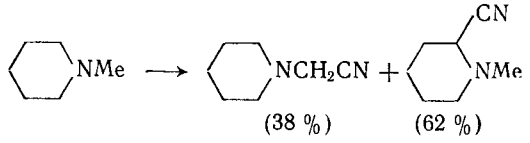
(3) + $\underbrace{RCH_2OH + {}^1/_2RCHO}$

продукты диспропорционирования $RCH_2O\cdot$

Третичные амины также могут подвергаться цианированию [126, 129, 136], причем замещение в этих соединениях происходит по атому углерода, находящемуся в α-положении к атому азота. В смешанных аминах, например в *N*-метил-*N*-этиланилине (уравнение 23.52), замещение протекает предпочтительно по первичному атому углерода. Иначе протекает замещение в случае циклических третичных аминов (уравнение 23.53). Для доказательства того, что разряд, например, триэтиламина происходит до окисления электролита (метанольного раствора цианида натрия), были использованы вольтамперные кривые. Как и в предыдущих случаях, применение эмульсионных систем дало определенные преимущества для препаративного синтеза [129].

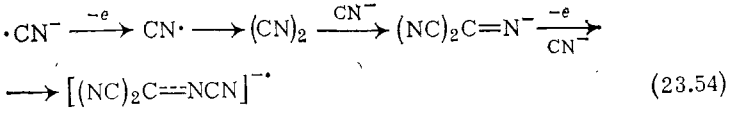


(23.52)



(23.53)

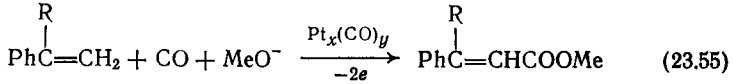
Реакции анодно генерируемого циано-радикала в отсутствие субстрата были исследованы с использованием различных растворителей [126]. Методом спектроскопии ЭПР было показано, что конечным продуктом является относительно стабильный анион-радикал трицианометиленимина, который образуется, по-видимому, согласно уравнению (23.54).



(23.54)

23.4.2. Метоксикарбонилирование

При электролизе арилалкенов в смеси метанол — метоксид натрия в электролизере с двумя платиновыми электродами под давлением монооксида углерода протекает необычная и интересная реакция метоксикарбонилирования (уравнение 23.55) [137, 138]. Установлено, что в этих условиях происходит растворение платинового катода с образованием карбонильного комплекса платины, который взаимодействует с арилалкеном, давая продукт метоксикарбонилирования. Таким образом, данная реакция относится к реакциям непрямого типа.

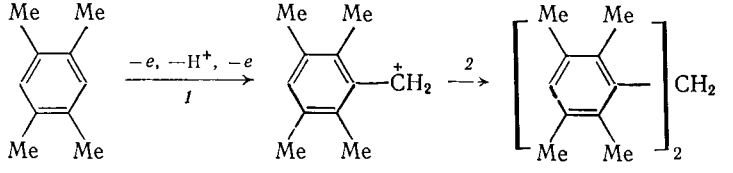


(23.55)

23.4.3. Меж- и внутримолекулярное сочетание

Реакция анодного замещения нередко может быть проведена в условиях, когда реагентом, обладающим наибольшей нуклеофильностью, является исходное соединение. Пример такого рода реакции был приведен ранее (см. уравнение 23.48). Таким путем могут быть осуществлены многие представляющие препаративный интерес меж- и внутримолекулярные реакции.

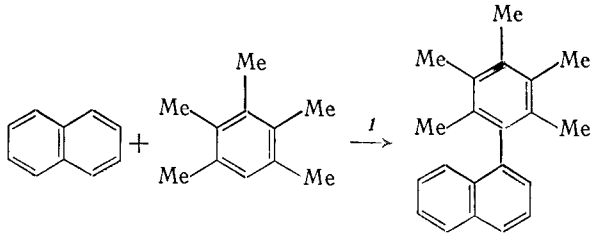
Наиболее наглядным примером является окисление углеводородов, обладающих избытком электронной плотности, в ненуклеофильной среде, обычно в $CH_2Cl_2 - R_4NBF_4$ или CH_2Cl_2 в смеси с сильными кислотами, такими, как CF_3CO_2H, $MeSO_3H$ или CF_3SO_3H [139—141]. Образующиеся в результате одноэлектронного окисления катион-радикалы либо димеризуются, либо реагируют с исходным веществом (уравнения 23.56, 23.57). Подобные процессы сочетания были также осуществлены с использованием мощного электролизера капиллярно-щелевого типа с графитовым анодом [141].



(23.56)

(выход по току 40 %)

1 — Pt-анод; CH_2Cl_2—CF_3CO_2H, Bu_4NBF_4; *2* — дурол

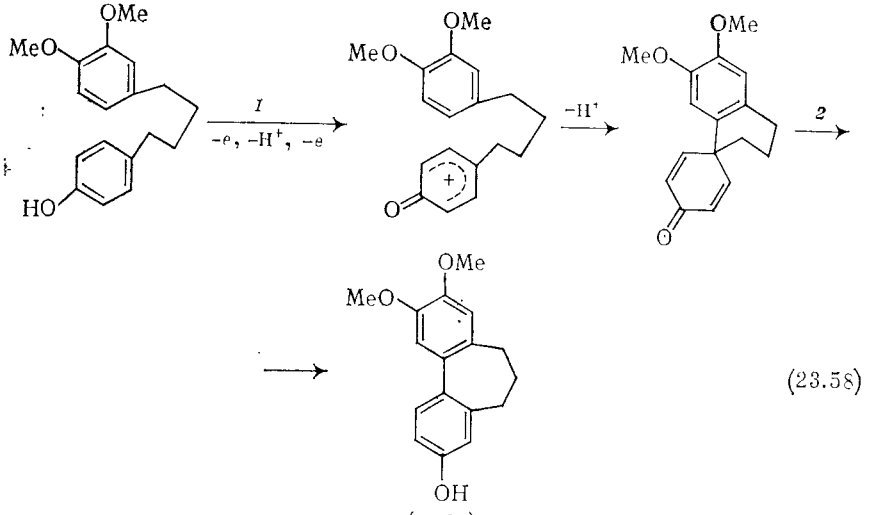


(23.57)

(выход по току 54 %)

1 — графитовый анод; MeCN—HOAc, Bu_4NBF_4

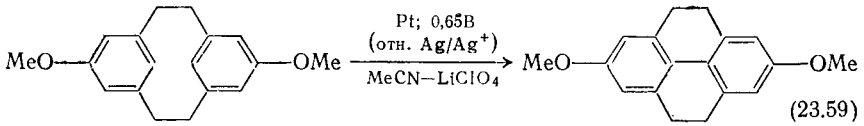
Особенно успешным было использование описанного подхода для проведения реакции внутримолекулярного сочетания в случае ароматических систем. Для этой цели обычно использовали фенолы или ароматические простые эфиры, так как при достаточной активации ароматической системы отпадала необходимость в использовании растворителей, крайне индифферентных к нуклеофильным реагентам. Так, в смеси $CH_2Cl_2 - CF_3CO_2H$ может быть проведена реакция анодного сочетания анизола, в результате которой после обработки в присутствии цинковой пыли образуется 4,4′-диметоксибифенил с выходом 60 % [142]. Информация о механизме рассматриваемого процесса была получена в результате подробного исследования реакций внутримолекулярного сочетания, например, диарилалканов [143—146] и метациклофанов [147, 148] (уравнения 23.58, 23.59). В случае фенолов все имеющиеся данные свидетельствуют в пользу наличия стадии внутримолекулярной электрофильной атаки ароматической системы ионом феноксония (см. уравнение 23.58).



(23.58)

(73 %)

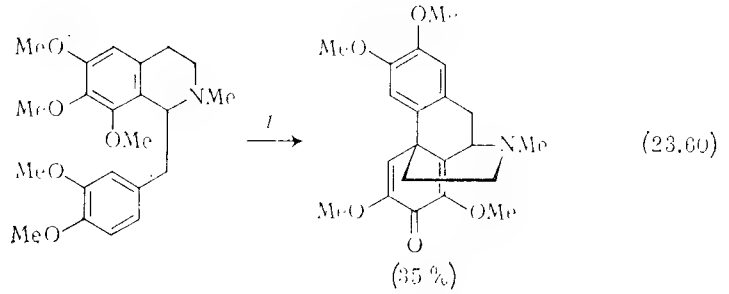
1—Pt-анод, 1,25 В (отн. нас. КЭ), MeCN–$NaClO_4$, $2F$/моль; *2*–CF_3CO_2H



(23.59)

(> 90 %)

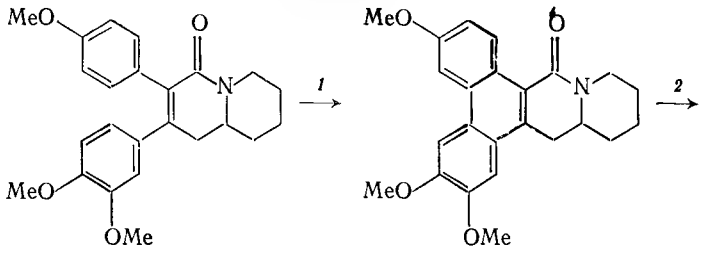
Показано, что электроокисление с успехом может быть применено для осуществления реакций окислительного сочетания в синтезе алкалоидов [149—156]. Особенно удобно использовать данный метод на ключевых стадиях синтеза (±)-криптолейрина [149], морфинадиенонов [150, 156], (±)-колхицина [151], (±)-крезигинона [152] и скелета азоцина [153]. Ниже приведено несколько примеров такого рода реакций (уравнения 23.60—23.62)



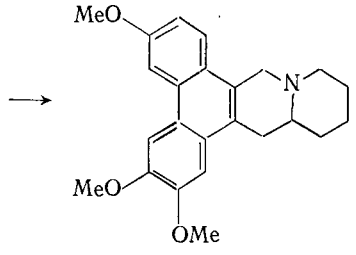
(23.60)

(35 %)

1-Pt-анод, 1,1 В (отн. Ag/Ag^+), MeCN-$LiClO_4$, $\leqslant 2F$/моль



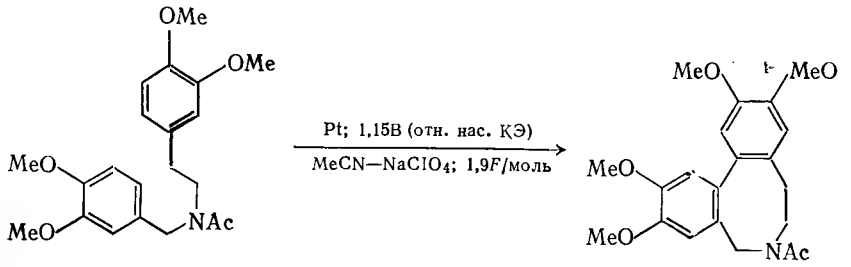
(31 %)



(23.61)

(98 %)

1 — Pt-анод; 1,07В (отн. нас. КЭ), MeCN—HBF_4; *2* — $LiAlH_4$ — ТГФ



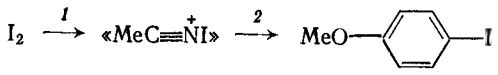
(23.62)

23.5. Образование связей углерод—галоген

Уникальные преимущества, которыми потенциально обладает электрохимический метод при получении фторированных соединений [157—167], оправдывает выделение этого материала в отдельную главу (см. гл. 24).

Окисление галогенид-иона до молекулярного галогена протекает сравнительно легко; вследствие этого механизм анодного галогенирования, осуществляемого путем окисления органических субстратов в присутствии галогенов, не всегда ясен. Во многих случаях этот процесс может включать гомогенную реакцию галогенирования анодно генерируемым галогеном. В ряде случаев возможна нуклеофильная атака галогена на катион-радикал; примером такого прямого механизма галогенирования, вероятно, может служить анодное бромирование антрацена и нафталина при потенциалах окисления этих углеводородов [168]. Анодное аллильное хлорирование циклогексена [169] также протекает через стадию окисления субстрата; в этом случае, изменяя условия массопереноса, можно направить процесс либо по пути замещения, либо по пути присоединения, инициируемого молекулярным хлором.

Окисление иода в ацетонитриле приводит к образованию очень реакционной частицы, которую принято, причем неудачно, обозначать как иод(I) [99, 170]. Генерирование этих частиц в ацетонитриле или дихлорметане в присутствии различных замещенных бензолов обеспечивает [170] эффективное иодирование (см., например, уравнение 23.63). График зависимости $\lg k$ от σ^+ имеет линейный характер, что согласуется с механизмом обычного гомогенного электрофильного замещения.

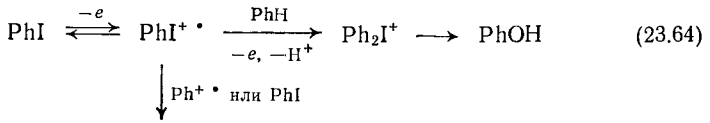


(90 %) (23.63)

1 — Pt-анод; 1,9В (отн. Ag/Ag$^+$); MeCN—$LiClO_4$; 2,4F/моль; *2* — анизол

Образование связи углерод — иод происходит также при анодном окислении иодбензола в присутствии бензола [171, 172]. В этом случае имеет место конкуренция двух реакций

(уравнения 23.64); подробное исследование кинетики электродного процесса подтвердило этот механизм и позволило оптимизировать условия проведения реакции таким образом, что выход катиона дифенилиодония достиг 95 % [172]. Гидролиз указанного соединения является завершающей стадией синтеза фенола из бензола.



(23.64)

Библиографический список

1. K. Nyberg and L. G. Wistrand, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 898 (1976).
2. L. Eberson, Z. Blum, B. Helgee, and K. Nyberg, Tetrahedron, *34*, 731 (1978).
3. L. Eberson and K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *B32*, 235 (1978).
4. L. Eberson, L. Jönsson, and L. G. Wistrand, ibid., *B32*, 520 (1978).
5. *Techniques of Chemistry*, Vol. 5, Parts 1 and 2: *Techniques of Electroorganic Synthesis* (N. L. Weinberg, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1974.
6. S. D. Ross, M. Finkelstein, and E. J. Rudd, *Anodic Oxidation*, Academic, New York, 1975.
7. L. Eberson and K. Nyberg, Adv. Phys. Org. Chem., *12*, 1 (1976).
8. L. Eberson and K. Nyberg, Tetrahedron, *32*, 2185 (1976) (Tetrahedron Rep. No. 21).
9. F. Fichter, *Organische Electrochemie*, Steinkopf, Dresden and Leipzig, 1942.
10. M. J. Allen, *Organic Electrode Processes*, Chapman & Hall, London, 1958.
11. N. L. Weinberg and H. R. Weinberg, Chem. Rev., *68*, 449 (1968).
12. A. Nilsson, A. Ronlan, and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Perkin Trans, *1*, 2337 (1975).
13. L. Paponchado, G. Petrie, and R. N. Adams, J. Electroanal. Chem., *38*, 389 (1972).
14. (а) J. Froborg, G. Magnusson, and S. Thoren, J. Org. Chem., *40*, 122 (1975); (б) ibid., *40*, 1595 (1975).
15. (а) R. N. Adams, Acc. Chem. Res., *2*, 175 (1969); (б) V. D. Parker and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 441 (1972); (в) O. Hammerich and V. D. Parker, Electrochim. Acta, *18*, 665 (1973).
16. L. Eberson and B. Olofsson, Acta Chem. Scand., *23*, 2355 (1969).
17. V. D. Parker and B. E. Burgert, Tetrahedron Lett., 2411 (1968).
18. K. Nyberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 774 (1969).
19. E. A. Mayeda and L. L. Miller, Tetrahedron, *28*, 3375 (1972).
20. K. Sasaki, H. Urata, K. Uneyama and S. Nagaura, Electrochim. Acta, *12*, 137 (1967).
21. V. D. Parker and B. E. Burgert, Tetrahedron Lett., 2415 (1968).
22. A. Nilsson, U. Palmquist, T. Pettersson, and A. Ronlán, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 696 (1978).
23. A. Nilsson, A. Ronlán, and V. D. Parker, Tetrahedron Lett., 1107 (1975).
24. A. Nilsson, U. Palmquist, T. Pettersson, and A. Ronlán, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 708 (1978).
25. S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, J. Am. Chem. Soc., *88*, 4657 (1966); E. J. Rudd, M. Finkelstein, and S. D. Ross, J. Org. Chem., *37*, 1763 (1972).

26. L. Cedheim, L. Eberson, B. Helgée, K. Nyberg, R. Servin, and H. Sternerup, Acta Chem. Scand., *B29*, 617 (1975).
27. K. Nyberg and R. Servin, ibid., *B30*, 640 (1976).
28. M. Finkelstein, K. Nyberg, S. D. Ross, and R. Servin, ibid., *B32*, 182 (1978).
29. L. Eberson, J. Hlavaty, L. Jönsson, K. Nyberg, R. Servin, H. Sternerup, and L. G. Wistrand, ibid., *B33*, 113 (1979).
30. T. Shono and Y. Matsumura, J. Am. Chem. Soc., *91*, 2803 (1969).
31. N. L. Weinberg and E. A. Brown, J. Org. Chem., *31*, 4058 (1966).
32. N. L. Weinberg and T. B. Reddy, J. Am. Chem. Soc., *90*, 91 (1968).
33. (a) N. L. Weinberg, J. Org. Chem., *33*, 4326 (1968); (6) P. J. Smith and C. K. Mann, ibid., *33*, 316 (1968).
34. T. Shono and A. Ikeda, J. Am. Chem. Soc., *94*, 7892 (1972).
35. T. Shono, A. Ikeda, J. Hayashi, and S. Hakozaki, ibid., *97*, 4261 (1975).
36. T. Shono and A. Ikeda, Chem. Lett., 311 (1976).
37. R. Engels, H. J. Schäfer, and E. Steckan, Liebigs Ann. Chem., 204 (1977).
38. H. Baltes, E. Steckan, and H. J. Schäfer, Chem. Ber., *111*, 1294 (1978).
39. T. Shono and Y. Matsumura, J. Org. Chem., *35*, 4157 (1970).
40. T. Shono, Matsumura, and Y. Nakagawa, ibid., *36*, 1771 (1971).
41. T. Shono and Y. Matsumura, Bull Chem. Soc., Jpn., *48*, 2861 (1975).
42. T. Shono and T. Kosaka, Tetrahedron Lett., 6207 (1968).
43. C. Adams, E. N. Frankel, and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *1*, 353 (1979).
44. R. F. Garwood, Naser-ud-din, and B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 923 (1968).
45. L. Rand and F. Mohar, J. Org. Chem., *30*, 3156, 3885 (1965).
46. K. Koyama, K. Yoshida, and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *39*, 516 (1966).
47. K. Koyama, T. Ebara, and S. Tsutsumi, ibid., *41*, 2668 (1968).
48. J. F. K. Wilshire, Aust. J. Chem., *16*, 432 (1963).
49. R. P. Linstead, J. C. Blunt, B. C. L. Weedon, and B. R. Shephard, J. Chem. Soc., 3624 (1952).
50. C. L. Wilson and W. T. Lippincott J. Am. Chem. Soc., *78*, 4291 (1956); J. Electrochem. Soc., *103*, 672 (1956).
51. D. R. Harvey and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 4860 (1964).
52. L. Eberson and K. Nyberg, J. Am. Chem. Soc., *88*, 1686 (1966); Acta Chem. Scand., *18*, 1568 (1964).
53. L. Eberson, J. Am. Chem. Soc., *89*, 4669 (1967).
54. S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C Petersen, ibid., *89*, 4088 (1967).
55. L. Jönsson and L. G. Wistrand, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 669 (1979).
56. K. Nyberg and L. G. Wistrand, J. Org. Chem., *43*, 2613 (1978).
57. L. Eberson and B. Helgée, Acta Chem. Scand., *B32*, 157 (1978).
58. Z. Blum, L. Cedheim, K. Nyberg, and L. Eberson, ibid., *29B*, 715 (1975).
59. Y.-H. So, J. Y. Becker, and L. L. Miller, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 262 (1975).
60. Y.-H. So and L. L. Miller, Synthesis, 468 (1976).
61. G. Bockmair, H. P. Fritz, and H. Rebauer, Electrochim. Acta. *23*, 21 (1978).
62. H. Iwasaki, L. A. Cohen, and B. Witkop, J. Am. Chem. Soc., *85*, 3701 (1963).
63. A. I. Scott, P. A. Dodson, F. McCapra, and M. B. Meyers, ibid., *85*, 3702 (1963).
64. W. A. Bonner and F. D. Mango, J. Org. Chem., *29*, 430 (1964).
65. W. J. Koehl, ibid., *32*, 614 (1967).
66. F. M. Banda and R. Brettle, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1907 (1974).
67. A. Laurent, E. Laurent, and M. Thomalla, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *274*, 1537 (1972).
68. C. J. Myall, D. Pletcher, and C. Z. Smith. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2035 (1976).

69. C. Adams, N. Jacobsen, and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2, 1071 (1978).
70. D. B. Clark, M. Fleischmann, and D. Pletcher, ibid., 1578 (1973).
71. S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, J. Org. Chem., *35*, 781 (1970).
72. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *B24*, 473 (1970).
73. S. Torii, T. Yamanaka, and H. Tanaka, J. Org. Chem., *43*, 2882 (1978).
74. R. R. Rao, S. B. Milliken, S. L. Robinson, and C. K. Mann, Anal. Chem., *42*, 1076 (1970).
75. G. Cauquis and G. Pierre, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *266*, 883 (1968).
76. G. Cauquis and G. Pierre, ibid., *C272*, 609 (1971).
77. A. Bewick, G. J. Edwards, J. M. Mellor, and B. S. Pons, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 1952, (1977).
78. K. Koyama, T. Susuki, and S. Tsutsumi, Tetrahedron, *23*, 2665 (1967).
79. A. E. Coleman, H. H. Richtol, and D. A. Aikens, J. Electroanal. Chem., *18*, 165 (1968).
80. V. D. Parker, ibid., *22*, 277 (1969).
81. O. Hammerich and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 245 (1974).
82. J. Y. Becker, L. L. Miller, and T. M. Siegel, ibid., 341 (1974).
83. V. R. Koch and L. L. Miller, Tetrahedron Lett., 693 (1973).
84. L. L. Miller, V. R. Koch, T. Koenig, and M. Tuttle, J. Am. Chem. Soc., *95*, 5075 (1973).
85. F. Vincent, R. Tardivel, P. Mison, and P. von R. Schleyer, Tetrahedron, *33*, 325 (1977).
86. G. J. Edwards, S. R. Jones, and J. M. Mellor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 505 (1977).
87. A. Bewick, G. J. Edwards, S. R. Jones, and J. M. Mellor, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, 1831 (1977).
88. A. Bewick, J. M. Mellor, and B. S. Pons, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 738 (1978).
89. L. L. Miller and V. Ramachandran, J. Org. Chem., *39*, 369 (1974).
90. L. L. Miller and M. Katz, J. Electroanal. Chem., *72*, 329 (1976).
91. J. Y. Becker, L. R. Byrd, L. L. Miller, and Y.-H. So, J. Am. Chem. Soc. *97*, 853 (1975).
92. J. Y. Becker, L. L. Miller, and T. M. Siegel, ibid., *97*, 849 (1975).
93. E. A. Mayeda, ibid., *97*, 4012 (1975).
94. A. Laurent and R. Tardivel, C. R. Acad. Soc., Ser. C, *271*, 324 (1970).
95. A. Laurent and R. Tardivel, ibid., *272*, 8 (1971).
96. A. Laurent, E. Laurent, and R. Terdivel, Tetrahedron Lett., 4861 (1973).
97. A. Laurent, E. Laurent, and R. Tardivel, Tetrahedron, *30*, 3423 (1974).
98. A. Laurent, E. Laurent, and R. Tardivel, ibid., *30*, 3431 (1974).
99. L. L. Miller and B. F. Watkins, Tetrahedron Lett., 4495 (1974).
100. F. Vincent, R. Tardivel, and P. Mison, ibid., 603 (1975).
101. F. Vincent, R. Tardivel, and P. Mison, Tetrahedron, *32*, 1681 (1976).
102. G. Cauquis and D. Serve, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *262*, 1516 (1966).
103. B. J. Woodhall and G. R. Davies, Electrochem. Soc. Meet., Thornton, England, Apr. 15—16, 1969, Abstracts.
104. R. B. Temple, C. Fay, and J. Williamson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 966 (1967).
105. A. Laurent, E. Laurent, and P. Locher, Electrochim. Acta. *20*, 857 (1975).
106. J. K. Kochi, Tetrahedron Lett., 4305 (1974).
107. E. B. Pedersen, T. E. Pedersen, K. Torssell, and S. O. Lawesson, Tetrahedron, *29*, 579 (1973).
108. C. L. Perrin, J. Am. Chem Soc., *99*, 5516 (1977).
109. L. Eberson, L. Jönsson, and F. Radner, Acta Chem. Scand., *B32*, 749 (1978).
110. C. T. Bahner, Ind. Eng. Chem., *44*, 317 (1952).
111. R. B. Kaplan and H. Schechter, J. Am. Chem. Soc., *83*, (1961). 3535.
112. C. M. Wright ind D. R. Levering, Tetrahedron, *19* (Suppl. 1), 3 (1963).

113. C. M. Wright and G. A. Ward, Electrochem. Soc. Meet., Electroorganic Div., 1965, Extended Abstracts. Vol. 2.
114. V. D. Parker and B. E. Burgert, Tetrahedron Lett., 3341 (1968).
115. V. D. Parker and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 451 (1969).
116. M. Masui and H. Ohmori, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1112 (1973).
117. M. Masui, H. Ohmori, H. Sayo, A. Ueda, and C. Ueda, ibid., 1180 (1976).
118. G. Popp, J. Org. Chem., *37*, 3058 (1972).
119. K. Koyama, T. Susuki, and S. Tsutsumi, Tetrahedron Lett., 627 (1965).
120. V. D. Parker and B. E. Burgert, ibid., 4065 (1965).
121. K. Koyama, T. Susuki, and S. Tsutsumi, Tetrahedron, *23*, 2675 (1967).
122. T. Susuki, K. Koyama, A. Omori, and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *41*, 2663 (1968).
123. S. Tsutsumi and K. Koyama, Discuss. Faraday Soc., *45*, 247 (1968).
124. K. Yoshida and T. Fueno. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 711 (1970).
125. L. Eberson and S. Nilsson, Discuss. Faraday Soc., *45*, 242 (1968).
126. S. Andreades and E. W. Zahnow, J. Am. Chem. Soc., *91*, 4181 (1969).
127. V. D. Parker and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 441 (1972).
128. L. Eberson and B. Helgée, Chem. Scr., *5*, 47 (1974).
129. L. Eberson and B. Helgée, Acta Chem. Scand., *B29*, 451 (1975).
130. L. Eberson and B. Helgée, ibid., *B31*, 813 (1977).
131. L. Eberson and B. Helgée, ibid., *B32*, 313 (1978).
132. K. Yoshida, J. Am. Chem. Soc., *99*, 6111 (1977).
133. K. Yoshida, and T. Fueno, J. Org. Chem., *36*, 1523 (1971).
134. K. Yoshida, T. Kanbe, and T. Fueno, ibid., *42*, 2313 (1977).
135. R. Lines and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *2*, 803 (1977).
136. T. Chiba and Y. Takata, J. Org. Chem., *42*, 2973 (1977).
137. T. Inoue and S. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc., *87*, 3525 (1965).
138. T. Inoue and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *38*, 2122 (1965).
139. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *B24*, 1609 (1970).
140. L. Eberson, K. Nyberg, and H. Sternerup, ibid., *B27*, 1679 (1973).
141. L. Eberson, K. Nyberg, and H. Sternerup, Chem. Scr., *3*, 12 (1973).
142. A. Ronlán, K. Bechgaard, and V. D. Parker, Acta Chem. Scand., *B27*, 2375 (1973).
143. U. Palmquist, A. Ronlán, and V. D. Parker, ibid., *B28*, 267 (1974).
144. U. Palmquist, A. Nilsson, V. D. Parker, and A. Ronlán, J. Am. Chem. Soc., *98*, 2571 (1976).
145. A. Ronlán and V. D. Parker, J. Org. Chem. *39*, 1014 (1974).
146. J. R. Falck, L. L. Miller, and F. R. Stermitz, J. Am. Chem. Soc., *96*, 2981 (1974).
147. J. Y. Becker, L. L. Miller, V. Boekelheide, and T. Morgan, Tetrahedron Lett., 2939 (1976).
148. T. Sato and M. Kamada, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 384 (1977).
149. E. Kotani, M. Kitazawa, and S. Tobinaga, Tetrahedron, *30*, 3027 (1974).
150. J. R. Falck, L. L. Miller, and F. R. Stermitz, ibid., *30*, 931 (1974).
151. E. Kotani, F. Miyazaki, and S. Tobinaga, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 300 (1974).
152. J. M. Bobbitt, I. Noguchi, and R. S. Ware, J. Org. Chem., *40*, 2924 (1975).
153. M. Sainsbury and J. Wyatt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 661 (1976).
154. J. M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Yagi, and K. A. Weisgraber, J. Org. Chem., *41*, 845 (1976).
155. M. Sainsbury and J. Wyatt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1750 (1977).
156. L. L. Miller, R. F. Stewart, J. P. Gillespie, V. Ramachandran, Y. H. So, and F. R. Stermitz, J. Org. Chem., *43*, 1580 (1978).
157. J. Burdon and J. C. Tatlow, Adv. Fluorine Chem., *1*, 129 (1960).
158. S. Nagase, Fluorine Chem. Rev., *1*, 77 (1967).
159. Плашкин В. С., Долнаков Ю. П.//Ж. прикл. хим. 1971. Т. 44. С. 1181.
160. H. M. Fox, F. N. Ruehlen, and W. V. Childs, J. Electrochem. Soc., *118*, 1246 (1971).
161. M. Sander and W. Blochl, Chem.-Ing.-Tech., *37*, 7 (1965).
162. B. Chang, H. Yanase, K. Nakanishi, and N. Watanabe, Electrochim. Acta, *16*, 1179 (1971).

163. C. J. Lundmann, E. McCarron, and R. E. O'Malley, J. Electrochem. Soc., *119*, 874 (1972).
164. A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent, and R. Tardivel, Tetrahedron Lett., 3799 (1977).
165. I. N. Rozhkov and I. Y. Alyev, Tetrahedron, *31*, 977 (1975).
166. I. Y. Alyev, I. N. Rozhkov, and I. L. Knunyants, Tetrahedron Lett., 2469 (1976).
167. Рожков И. М.//Усп. хим. 1976. Т. 45. Вып. 7. С. 1222.
168. J. P. Millington, J. Chem. Soc. B, 982 (1969).
169. G. Faita, M. Fleischmann, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *25*, 455 (1970).
170. L. L. Miller and B. F. Watkins, J. Am. Chem. Soc., *98*, 1515 (1976).
171. L. L. Miller and A. K. Hoffmann, ibid., *89*, 593 (1967).
172. H. Hoffelner, H. W. Lorch, and H. Wendt, J. Electroanal. Chem., *66*, 183 (1975).

ГЛАВА 24. АНОДНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ

И. Н. Рожков

Электрохимическое фторирование органических соединений является важным методом промышленного производства некоторых сполна фторированных материалов. Этот метод заключается в электролизе растворов жидкого фтороводорода, содержащих растворенные или эмульгированные органические вещества при небольшом напряжении (обычно 5—7 В). Этот замечательный процесс был открыт и разработан Дж. Саймонсом и сотр. в 1949 г. [1—3]. С тех пор было выполнено много глубоких исследований в этой области, и показаны преимущества метода Саймонса по сравнению с другими методами фторирования. Электрохимический процесс обычно приводит к исчерпывающему фторированию органических соединений: все атомы водорода в молекуле замещаются на фтор, все двойные углерод-углеродные связи в олефинах и ароматических соединениях присоединяют по два атома фтора с образованием в конечном итоге фторуглеродов или фторциклоалканов [4].

На первый взгляд анодное фторирование идентично исчерпывающему фторированию органических соединений при помощи высших фторидов металлов (CoF_3, AgF_2 и др.) [5]. Однако главное достоинство электрохимического процесса заключается в возможности получения некоторых перфторированных органических соединений с сохранением первоначальной функциональной группы [6—8] (уравнения 24.1—24.3).

$$CH_3COF \longrightarrow CF_3COF \qquad (24.1)$$

$$C_4H_9SO_2F \longrightarrow C_4F_9SO_2F \qquad (24.2)$$

$$(C_2H_5)_3N \longrightarrow (C_2F_5)_3N \qquad (24.3)$$

Выход фторированных соединений, сохраняющих первоначальную структуру, быстро уменьшается по мере возрастания

чисЛа атомов углерода в алкильных группах. Наблюдается расщепление углерод-углеродных связей и разрушение функциональных групп, что приводит к образованию ряда перфторированных продуктов, содержащих те или иные фрагменты исходного соединения. Подобные черты позволяют классифицировать такое электрохимическое фторирование как «жесткий», деструктивный процесс.

Были найдены условия для «мягкого» частичного электрохимического фторирования. Оказалось, что анодное окисление органических соединений в апротонных растворителях в присутствии аниона фтора приводит главным образом к монофторированным продуктам [9—11]. Особенности анодного фторирования рассмотрены в обзорах [12—14].

24.1. Жесткое фторирование в жидком фтороводороде

Широкое практическое применение метода электрохимического фторирования обусловлено использованием в этом процессе в качестве растворителя — электролита безводного фтороводорода, который обладает уникальными свойствами и производится в промышленном масштабе. В безводном HF растворяются многие вещества, начиная от неорганических солей и кончая насыщенными углеводородами. Такие исключительные свойства фтороводорода как растворителя обусловлены его высокой протонодонорной способностью, в результате чего большинство органических соединений растворяются в безводном HF с образованием электропроводных растворов. При этом катионами, как правило, являются комплексы, образующиеся в результате протонирования исходной молекулы, а анионами — F^- или HF_2^- [15 — 17]. Растворимость в HF органических веществ с низкой основностью невелика. Тем не менее электрохимический процесс может быть легко осуществлен пропусканием тока через суспензию нерастворимого в HF органического соединения в присутствии электропроводных добавок, таких, как фториды щелочных металлов.

24.1.1. Аппаратура и условия эксперимента

Электролитическая ячейка. Ячейка (электролизер) для электрохимического фторирования крайне проста по конструкции и состоит из цилиндрического или прямоугольного стального корпуса (0,5—15 л; для лабораторного использования) и герметично прикрепленной к нему стальной крышки (рис. 24.1). К крышке электролизера присоединены стальной обратный холодильник и пакет электродов, состоящий из прямоугольных металлических листов с чередующимися анодами и катодами. В качестве изолирующего материала применяют фторопласт; расстояние между электродами варьируется от 5 до 12 мм.

Для электрохимического фторирования органических соединений, нерастворимых в HF, используют перемешивание, встряхивание электролита или «эйрлифт»-систему. В последнем случае кипящий электролит вместе с пузырьками водорода (выделяющимися на катоде) двигаются вверх до сепаратора, где HF отделяется и далее поступает на дно электролизера. Такое простое конструктивное решение обеспечивает быструю циркуляцию (и перемешивание) электролита, когда общий ток в ячейке равен или превышает 10 А. Для фторирования газообразных продуктов используют пористые барботеры, которые обеспечивают подачу газов снизу под пакет электродов.

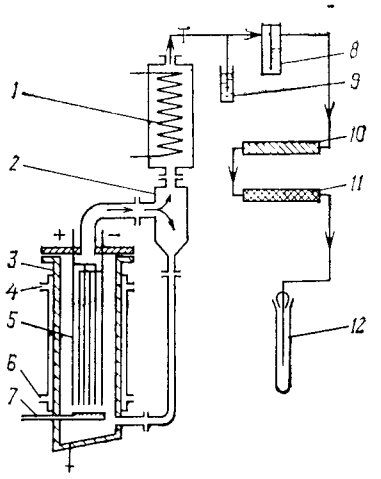


Рис. 24.1. Электролизер для электрохимического фторирования (суммарный ток 10—80 А):
1 — обратный холодильник; *2* — сепаратор; *3* — прямоугольный стальной корпус; *4* — выход охлаждающей жидкости; *5* — пакет прямоугольных электродов с чередующимися анодами и катодами; *6* — подача охлаждающей жидкости; *7* — пористый барботер для подачи газов; *8* — водный барботер для отходящих газов; *9* — предохранительный затвор; *10* — поглотитель HF; *11* — поглотитель дифторида кислорода; *12* — ловушка

Установка для электролиза должна иметь также следующие дополнительные приспособления: а) ртутный предохранительный затвор; б) водный барботер для отходящих газов для поглощения основной массы уносимого газами фтороводорода; в) стальную трубку, заполненную таблетками NaF, для окончательной очистки отходящих газов от HF; г) трубку, заполненную кусочками резины, для улавливания дифторида кислорода; д) охлаждаемую ловушку. Поскольку перфторированные продукты почти нерастворимы в HF из-за их низкой основности, то проблема их выделения из электролита очень проста. Фторированные газы и продукты, кипящие ниже 40 °С, обычно конденсируются в ловушке, охлаждаемой твердым CO_2 или жидким воздухом. Высококипящие продукты образуют нижний слой и легко могут быть слиты с помощью крана на дне электролизера.

Материал анода. Большинство металлов подвергаются сильнейшей коррозии в безводном фтороводороде, и поэтому в качестве анодного материала могут быть использованы лишь несколько металлов. Все металлы по отношению к HF могут быть разделены на три группы [18]. Металлы первой группы (Ag, Bi, Cd, Mo, Sb, Ta, Tl, W) очень быстро растворяются в HF, и образование защитной пленки не наблюдается. Металлы второй группы (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ti, Zn, Zr) имеют очень низкую скорость коррозии, и при этом образуется практически неэлектропроводная защитная пленка. И, наконец, только металлы третьей группы (Ni, Pt) могут быть использованы как аноды в HF. Эти металлы имеют низкую или умеренную

скорость коррозии, на их поверхности образуется электропроводная защитная пленка [18—20]. Анодная пассивность никеля в HF делает его практически единственным металлом, который может быть использован в промышленных электролизерах. Платину также можно применять, но только в специальных условиях [21—23].

Некоторые материалы были выбраны с учетом их приемлемой электропроводности в сочетании с инертностью по отношению к HF. Наиболее подходящими из таких материалов оказались карбид циркония, пористый графит и стеклоуглерод, которые эффективны вплоть до потенциала 4,5 В (отн. Cu/CuF_2; 1,0 *M* NaF в HF). Пористый графит использовали для обеспечения более тесного контакта между нерастворимыми веществами и анодом. При этом газообразные или жидкие исходные вещества вводили в электролизер под давлением через пористую поверхность графита [24]. Отмечено, что выход частично фторированных продуктов увеличивается по мере роста скорости подачи исходного вещества через поры электрода [25].

Плотность тока. Оптимальная плотность тока при фторировании органических веществ различных классов на Ni-электроде составляет 20—50 мА/см². Обычно это соответствует поданному на ячейку напряжению, равному 5—7 В. При такой плотности тока обеспечивается достаточное перемешивание электролита за счет выделяющихся на катоде пузырьков водорода и, таким образом, создаются условия для сравнительно быстрой десорбции фторированных продуктов с поверхности анода и снижению степени деструкции исходной молекулы [16, 26, 27]. Результаты анодного фторирования сложных эфиров [28], аминов [29] и алкансульфонилфторидов [30] показывают, что снижение плотности тока сопровождается значительной деструкцией исходных соединений с разрывом связей C—C, C—O и C—S.

Температура. Обычно температура электролита поддерживается в пределах 0—10 °C при температуре обратного холодильника —20 °C. На первый взгляд, при более высокой температуре должна увеличиваться степень деструкции исходной молекулы. Однако при повышении температуры деструкция имеет тенденцию быстро снижаться [26, 27]. Иногда наилучшие результаты были получены при кипении HF (выше 20 °C), когда быстрая циркуляция электролита обеспечивает лучшее перемешивание и, соответственно, десорбцию продуктов реакции [17, 31].

Концентрация органических веществ. Оптимальная концентрация органического вещества в безводном HF для «классического» процесса Саймонса обычно составляет 5—15 %. Концентрация органического вещества влияет не только на общий выход по току, но и на степень деструкции исходных соединений с разрывом связей C—C или C—N [29, 32]. При высокой концентрации органического вещества, когда оно начинает выступать в роли органического растворителя, образуются моно-

фторированные продукты. Так, например, при электролизе смеси 290 г диметилсульфата и 250 г HF на никелевом аноде образуется монофтордиметилсульфат [32], а при электролизе масляной кислоты в присутствии HF — монофторкарбоновые кислоты [33]. Дальнейшее снижение содержания HF в электролите приводит к преобладанию процесса мягкого избирательного фторирования (см. ниже) [9—11, 14].

24.1.2. Применение в синтезе

(1) Фторирование углеводородов

Алканы. Поскольку алканы слабо растворимы в HF, и образующиеся растворы неэлектропроводны, то для фторирования этого класса соединений в электролит необходимо вводить электропроводные добавки (NaF, KF). Электролиз обычно проводят с использованием суспензии или эмульсии углеводородов в HF при напряжении 5—8 В и температуре 0—5 °C [1—3] (уравнение 24.4).

Процесс имеет все черты исчерпывающего фторирования и сопровождается значительным расщеплением C—C-связей с образованием ряда фторуглеродов с меньшим числом атомов углерода в молекуле. Для снижения деструкции обычно увеличивают скорость подачи углеводорода в электролизер, в результате чего становится возможным получение даже монофторированных продуктов [27, 34] (уравнение 24.5).

$$н\text{-}C_8H_{18} \longrightarrow н\text{-}C_8F_{18}\ (11\ \%) \qquad (24.4)$$

$$CH_4 \longrightarrow \underset{(24\ \%)}{CF_4} + \underset{(11\ \%)}{CHF_3} + \underset{(8\ \%)}{CH_2F_2} + \underset{(57\ \%)}{CH_3F} \qquad (24.5)$$

Деструкция алканов снижается также и при использовании пористых графитовых анодов [25, 35].

Олефины. При электрохимическом фторировании ненасыщенных углеводородов прежде всего происходит присоединение двух атомов фтора по кратной связи, после чего следует замещение атомов водорода на фтор; фторированные олефины при этом не образуются [25, 34] (уравнение 24.6). Присоединение фтора по кратной связи фторолефинов происходит с высоким выходом (60—90 %) [36].

$$CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_2FCH_2F + CF_2H{-}CF_2H + CF_3{-}CH_2F + C_2F_5H + C_2F_6 \qquad (24.6)$$

Ароматические соединения. Анодное окисление ароматических соединений на Pt в безводном HF, содержащем 0,5 моль/л NaF, происходит при сравнительно низких потенциалах (отн. Cu/CuF_2):

Соединение	$E_{1/2}$, В	Соединение	$E_{1/2}$, В
Бензол	1,05	Фторбензол	0,87
Толуол	0,90	1,3,5-Трифторбензол	1,25
Ксилол	0,69	Гексафторбензол	1,45
Нафталин	0,38	Октафторнафталин	0,61

Это полностью обратимый одноэлектронный процесс с образованием катион-радикалов [37, 38].

При препаративном электролизе бензола в HF наблюдаются реакции двух типов. Вначале при низком напряжении (1,4—1,6 В) происходит анодная конденсация как на Pt, так и на Ni, приводящая к образованию электропроводной черной пленки, содержащей, по данным элементного анализа, до 10 % фтора [39, 40]. При высоком напряжении (5—7 В) на никеле осуществляется обычное жесткое фторирование с образованием перфторциклогексана и ряда фторуглеродов — продуктов деструкции исходной молекулы [4] (уравнение 24.7). Практически полное фторирование молекулы наблюдается также и для хлорбензола [4], дифенилсульфида [41], анилина [42] и пиридина [42, 43].

$$C_6H_6 \longrightarrow \textit{цикло}\text{-}C_6F_{12} + C_5F_{12} + C_4F_{10} + C_3H_8 + C_2F_6 + CF_4 + CF_3H \quad (24.7)$$

Выходы соответствующих перфторциклогексанов зависят от электроноакцепторной природы заместителя в ароматическом ядре. Так, при фторировании толуола перфтор(метилциклогексан) образуется с очень малым выходом [1] (уравнение 24.8), что объясняется очевидно преобладанием реакции окислительной димеризации [44]. В то же время при фторировании бензотрифторида выход перфтор(метилциклогексана) составляет 47 % [45] (уравнение 24.8), что свидетельствует, по-видимому, о затруднении электрофильной атаки исходной молекулы промежуточно образующимся катион-радикалом.

$$CH_3{-}C_6H_5 \xrightarrow{(1\ \%)} CF_3{-}C_6F_{11} \xleftarrow{47\ \%} CF_3{-}C_6H_5 \quad (24.8)$$

При анодном фторировании нафталина электроноакцепторный эффект CF_3-группы менее заметен, и из 1-трифторметилнафталина образуется сполна фторированный продукт с выходом только 4 % [45].

Галогенсодержащие углеводороды. Фторирование соединений этого класса проводят в присутствии электропроводных добавок при 0—5 °С и напряжении 5—7 В. Замещение брома [36] и иода [46] на фтор осуществляется очень легко (уравнения 24.9, 24.10). Связь C—Cl намного более стабильна, и замещение хлора происходит с такой же скоростью, что и замещение водорода [47] (уравнение 24.11).

$$CBrCl{=}CCl_2 \longrightarrow CF_2Cl{-}CCl_2F \quad (90\ \%) \quad (24.9)$$

$$CH_3I \longrightarrow CHF_3 + CF_4 \quad (24.10)$$

$$CH_3Cl \longrightarrow \underset{(18\ \%)}{CF_4} + \underset{(35\ \%)}{CHF_3} + \underset{(13\ \%)}{CF_3Cl} + \underset{(3\ \%)}{CH_3F} \quad (24.11)$$

Более селективное замещение хлора на фтор наблюдалось на пористом графитовом электроде [25].

Бромалканы в жидком HF на Pt подвергаются «мягкому» фторированию; при этом происходит селективное замещение Br на F с высоким выходом. Предложенный для этого процесса механизм включает первичное одноэлектронное окисление RBr с образованием катион-радикала, который далее элиминирует радикал брома и реагирует с анионом фтора [91].

Амины. Амины всех типов очень хорошо растворимы в HF и образуют электропроводные растворы, что делает ненужным добавки фторидов металлов. Как правило, при фторировании аминов происходит замещение всех атомов водорода на фтор, включая атомы водорода, связанные с атомом азота. Фторирование первичных и вторичных аминов сопровождается значительной деструкцией связей C—N, поэтому выход *N,N*-дифтор- и *N*-фтораминов весьма мал [8, 29, 42]. В случае третичных аминов разрыв C—N-связей протекает в значительно меньшей степени [10]. Третичные алифатические амины дают с приемлемыми выходами третичные перфторамины (уравнение 24.12). Интересно отметить, что при фторировании гетероциклических аминов (например, *N*-алкилпиперидинов и *N*-алкилморфолинов) степень деструкции связей C—N и C—C в два раза меньше по сравнению с линейными изомерами [20].

$$(C_3H_7)_3N \longrightarrow (C_3F_7)_3N \quad (27\ \%) \quad (24.12)$$

Простые эфиры. Электролиз простых эфиров в безводном HF обычно приводит к соответствующим перфторэфирам с выходами 20—40 %; главный побочный процесс — разрыв одной из C—O-связей с образованием фторангидридов перфторкарбоновых кислот [48] (уравнение 24.13).

$$(C_3H_7)_2O \longrightarrow \underset{(26\ \%)}{(C_3F_7)_2O} + \underset{(21\ \%)}{C_2F_5COF} \quad (24.13)$$

Аналогично третичным аминам, циклические эфиры подвергаются заметно меньшей деструкции. Например, тетрагидрофуран образует соответствующий перфторированный продукт с выходом 42 % [49].

Спирты, альдегиды и кетоны. Первичные спирты и альдегиды с числом атомов углерода в цепи не более трех при фторировании образуют соответствующие перфторацилфториды [12, 50, 51] (уравнение 24.14).

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{(29\ \%)} CF_3COF \xleftarrow{(14\ \%)} CH_3CHO \quad (24.14)$$

Ненасыщенные спирты, такие, как аллиловый или кротиловый спирты, распадаются полностью. Выход ацилфторидов из высших альдегидов очень мал из-за их значительной фрагментации и полимеризации. Перфторальдегиды не были обнаружены [51]. Анодное фторирование первичных спиртов, содержащих четыре — восемь атомов углерода в цепи, сопровождается циклизацией с образованием производных перфторфурана и пирана [52].

При анодном фторировании кетонов соответствующие перфторкетоны не образуются, в отличие от фторирования элементным фтором. В электрохимическом процессе как на Ni [52], так и на пористом графите [53] кетоны полностью распадаются на перфторацилфториды и фторуглероды (уравнение 24.15). Эта реакция аналогична распаду кетонов при их электрохимическом окислении на Pt в ацетонитриле [54] (уравнение 24.16).

$$R{-}CO{-}R \longrightarrow R_F{-}COF + R_F{-}F \qquad (24.15)$$

$$Me_3C{-}CO{-}R \xrightarrow[-Me_3C^+]{-2e} R\overset{+}{C}O \xrightarrow[-BF_3]{+BF_4^-} RCOF \qquad (24.16)$$

Карбоновые кислоты и их производные. Карбоновые кислоты являются основаниями по отношению к безводному HF, и поэтому они медленно диссоциируют в HF с образованием H_2O [15]. Электрохимическое фторирование этих растворов приводит к перфторацилфторидам с низким выходом [1] (уравнение 24.17). Низкие выходы могут быть связаны с протеканием реакции Кольбе, включающей элиминирование CO_2 и образование фторуглерода в качестве основного продукта реакции (уравнение 24.18).

$$CH_3CO_2H \xrightarrow[-H_2O]{+HF} CH_3COF \longrightarrow CF_3COF + CF_4 \qquad (24.17)$$

$$CH_3CO_2H \xrightarrow[Ni]{HF} \underset{(44\ \%)}{CF_4} + \underset{(7\ \%)}{CHF_3} + \underset{(2\ \%)}{CF_3{-}CF_3} + \underset{(2\ \%)}{CH_3{-}CH_3} + CO_2 \qquad (24.18)$$

Более сильные карбоновые кислоты, например частично фторированные кислоты, подвергаются в HF меньшей диссоциации, и в результате электрохимический процесс приводит только к следам перфторацилфторидов [26]. Такой же эффект достигается при изменении соотношения карбоновой кислоты и HF. При низком содержании HF наблюдается специфическая модификация реакции Кольбе; при этом в результате декарбоксилирования кислоты образуется адсорбированный радикал, который подвергается исчерпывающему фторированию [25, 55, 90] (уравнения 24.19, 24.20). В аналогичных условиях подвижность адсорбированного на Pt метильного радикала велика, и поэтому его димеризация становится главным процессом (уравнение 24.21).

$$Me_3C{-}CO_2H \xrightarrow{-e} Me_3C\cdot + CO_2 + H^+ \qquad (24.19)$$

$$Me_3C\cdot \xrightarrow[Ni]{HF} \underset{(66\ \%)}{C_4F_{10}} + \underset{(13\ \%)}{C_3F_8} + \underset{(7\ \%)}{C_2F_6} + \underset{(13\ \%)}{CF_4} \qquad (24.20)$$

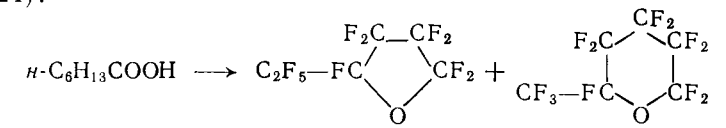
$$CH_3COOH \xrightarrow{Pt} \underset{(55\ \%)}{CH_3{-}CH_3} + \underset{(44\ \%)}{CHF_3} + \underset{(4\ \%)}{CF_4} + CO_2 \qquad (24.21)$$

Для производных карбоновых кислот общей формулы RCOX при электрохимическом фторировании характерно расщепление

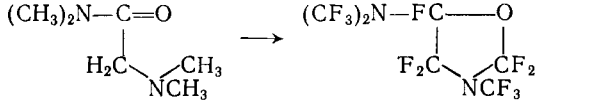
связи C—X с образованием в результате фторирования соответствующего перфторацилфторида [6, 7, 28, 56, 57] (уравнение 24.22). Фторирование ацилфторидов протекает обычно с высоким выходом; например, трифторацетилфторид получается из ацетилфторида с выходом 85 % [6, 7].

$$RCOX \longrightarrow R_F{-}COF \qquad X = Cl,\ OR,\ OCOR,\ NH_2 \qquad (24.22)$$

Электрохимическое фторирование RCO-фрагмента иногда сопровождается необычной циклизацией, связанной с внутримолекулярной атакой по атому кислорода [58—60] (уравнения 24.23, 24.24).



(24.23)



(24.24)

При фторировании бензонитрила образуются только фторуглероды и NF_3. Электролиз ацетонитрила при контролируемом потенциале на Ni-аноде приводит к преимущественному замещению водорода на фтор в группе CH_3 и, в меньшей степени, к присоединению фтора по C≡N-связи [61] (уравнение 24.25).

$$CH_3CN \longrightarrow \underset{(40\ \%)}{CF_3{-}CN} + \underset{(2\ \%)}{C_2F_5{-}NF_2} + \underset{(26\ \%)}{CF_3{-}CF_3} \qquad (24.25)$$

Серосодержащие соединения. Электрохимическое фторирование органических производных серы(II) приводит к перфторированным производным серы(VI). Так, диалкилсульфиды образуют соответствующие бис(перфторалкил)сератетрафториды наряду с продуктами частичного или полного расщепления C—S-связи [16, 41] (уравнение 24.26).

$$R{-}S{-}R \longrightarrow \underset{(10\ \%)}{R_F{-}SF_4{-}R_F} + \underset{(10—20\ \%)}{R_FSF_5} + SF_6 + R_FF \qquad (24.26)$$

Связи S—S в диалкилсульфидах и S—O в дибутилсульфоксиде полностью расщепляются при фторировании [62].

В противоположность сульфоксидам связь O—S^{VI} очень устойчива. Так, фторирование сульфолана сопровождается разрывом только C—S-связи; при этом образуется перфторбутансульфонилфторид с выходом 47 %. Фторирование диэтилсульфона приводит к образованию даже ди(перфторэтил)сульфона [31] (уравнение 24.27). Связи O—S алифатических сульфонилхлоридов и -фторидов исключительно устойчивы при электрохимическом фторировании [6] (уравнение 24.28).

$$C_2H_5SO_2C_2H_5 \longrightarrow \underset{(26\ \%)}{C_2F_5SO_2F} + \underset{(6\ \%)}{C_2F_5SO_2C_2F_5} \qquad (24.27)$$

$$CH_3SO_2X \longrightarrow CF_3SO_2F \quad (87\ \%\ \text{при}\ X = Cl;\ 96\ \%\ \text{при}\ X = F) \qquad (24.28)$$

Производство перфторалкансульфонилфторидов явилось важнейшим практическим достижением электрохимического метода. Соли высших перфторалкансульфокислот образуют устойчивую пену даже в концентрированной хромовой кислоте [63], что позволяет широко использовать их при хромировании.

24.1.3. Общие закономерности жесткого фторирования

Исчерпывающий характер. При электрохимическом процессе в жидком HF обычно протекает ионное фторирование органических веществ. Все атомы водорода в молекуле замещаются на фтор, и все двойные углерод-углеродные связи полностью фторируются [34, 36]. Из ароматических соединений при этом образуются перфторированные насыщенные циклические соединения [4, 41, 43, 45]. Атомы галогенов (I, Br и Cl) также замещаются на фтор [25, 36, 46, 47], а из соединений серы(II) образуются производные гексафторида серы [16, 41, 42].

Однако некоторые двойные связи обладают исключительной стабильностью в «жестком» деструктивном процессе. Во-первых, следует отметить стабильность связи S=O в производных серы(VI) (сульфоны, сульфаты и сульфонилгалогениды) [6, 7, 31, 32]. Во-вторых, практически не подвергается фторированию связь C=O в карбоновых кислотах и их производных [6, 7, 28, 56, 57].

Электрохимическое фторирование в HF становится более мягким (неполным) процессом с образованием больших количеств частично фторированных продуктов при сокращении времени контакта органического вещества с поверхностью анода. Это может быть достигнуто повышением температуры электролиза, плотности анодного тока и скорости подачи исходного вещества [25, 27, 34], а также продувкой электролизера инертным газом [27]. Для реализации частичного фторирования большое значение имеет уменьшение концентрации HF в электролите [32, 33]. И, наконец, было найдено, что в органических растворителях электрохимическое фторирование является «мягким» и селективным процессом [14].

Расщепление связей. При жестком фторировании органических соединений всех классов замещение атомов водорода на фтор сопровождается значительным расщеплением углеродного скелета. Как правило, расщепление связей C—C приводит к образованию ряда фторированных соединений с меньшим числом атомов углерода. Так, низшие алкансульфонилгалогениды образуют перфторалкансульфонилфториды с высокими выходами; однако при увеличении числа атомов углерода в цепи исходного соединения выход уменьшается [7, 63] (уравнения 24.29, 24.30). Деструкция возрастает примерно в 1,3—1,5 раза при увеличении углеродного скелета на один фрагмент CH_2.

$$CH_3SO_2Cl \longrightarrow CF_3SO_2F \quad (85\ \%) \qquad (24.29)$$

$$C_8H_{17}SO_2Cl \longrightarrow C_8F_{17}SO_2F \quad (16\ \%) \qquad (24.30)$$

Расщепление углерод-углеродных связей имеет не только статистический характер. Например, кетоны подвергаются специфической фрагментации с преимущественным разрывом только одной C—CO-связи и образованием ацилфторидов. На расщепление C—C-связей сильное влияние оказывает степень разветвленности углеродного скелета исходной молекулы [43, 55]. Аналогично, выход перфторированных гетероциклических третичных аминов примерно в 2 раза выше по сравнению с соответствующими триалкиламинами [20]. Важно отметить, что частично фторированные соединения подвергаются значительно меньшей деструкции [25, 26, 64, 65] (уравнение 24.31).

$$\left.\begin{matrix} CH_3CH_2COF \xrightarrow{(44\ \%)} \\ CH_3CHFCOF \xrightarrow{(59\ \%)} \end{matrix}\right\} \longrightarrow CF_3CF_2COF \xleftarrow{(86\ \%)} CH_3CF_2COF \qquad (24.31)$$

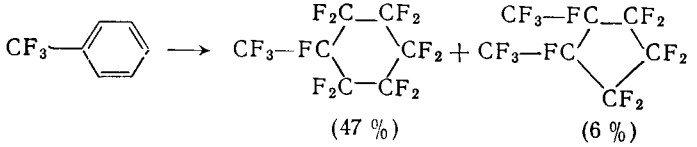
Расщепление C—X-связей (X — функциональная группа) приводит к образованию фторуглеродов в качестве основных побочных продуктов. Такое расщепление зависит как от энергии C—X-связи, так и от структуры исходного соединения. Например, в первичных аминах связь C—N полностью разрушается при фторировании [8, 29, 42]. Связи C—O в простых эфирах и C—S в сульфидах также разрушаются при электрохимическом фторировании. Однако интересно отметить, что при этом расщепляются только одна из связей C—O или C—S (как в кетонах и сульфонах) [16, 25, 31, 38, 45].

Изомеризация и циклизация. Интересной особенностью жесткого фторирования в HF является изомеризация углеродного скелета исходных органических соединений. Фторирование спиртов [50], третичных аминов [66] и ацилхлоридов [59], содержащих изоалкильные заместители, приводит к смеси соответствующих перфторированных продуктов, содержащих 75 % изомеризованных линейных перфторалкильных групп и 25 % групп, сохранивших свою первоначальную изоструктуру. Было найдено, что в случае диалкилдисульфидов изомеризация имеет частично обратимый характер: исходные разветвленные алкильные группы на 75—80 % превращаются в линейные перфторированные заместители, в то время как исходные линейные алкильные группы превращаются на 15—20 % в разветвленные перфторалкильные группы. Так, при фторировании изомерных дибутилдисульфидов образуется одинаковая по составу смесь перфторбутанов [62] (уравнение 24.32).

$$(н\text{-}C_4H_9S)_2 \longrightarrow \underset{(85\ \%)}{н\text{-}C_4F_{10}} + \underset{(15\ \%)}{изо\text{-}C_4F_{10}} \longleftarrow (изо\text{-}C_4H_9S)_2 \qquad (24.32)$$

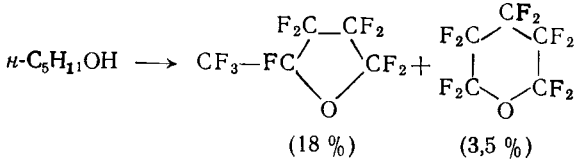
Изомеризация углеродного скелета наблюдается и для циклических соединений; так, фторирование бензотрифторида

сопровождается сужением кольца с образованием перфтор(диметилциклопентана) [4, 45] (уравнение 24.33).

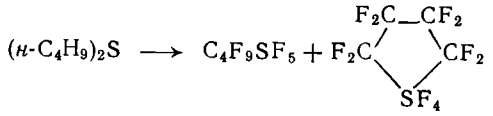


(24.33)

Циклизация при электрохимическом фторировании органических соединений протекает необычно, например путем внутримолекулярной атаки атомов кислорода [52, 58, 60] или серы [62] (уравнения 24.34, 24.35).



(24.34)



(24.35)

24.2. Мягкое фторирование в органических растворителях

В отличие от жесткого процесса в жидком HF электрохимическое фторирование органических соединений в ацетонитриле, сульфолане или нитрометане на Pt является мягкой и селективной реакцией, в результате которой главным образом образуются монофторированные продукты. Отличительная черта этого процесса — отсутствие перфторированных продуктов. Электролиз обычно проводят при контролируемом потенциале, слегка превышающем значение $E_{1/2}$ первой стадии окисления исходного вещества. В качестве электрохимической добавки и реагента используют фторид или гидрофторид тетраалкиламмония [9, 11, 14, 67]; иногда может быть также использован и тетрафторборат [68].

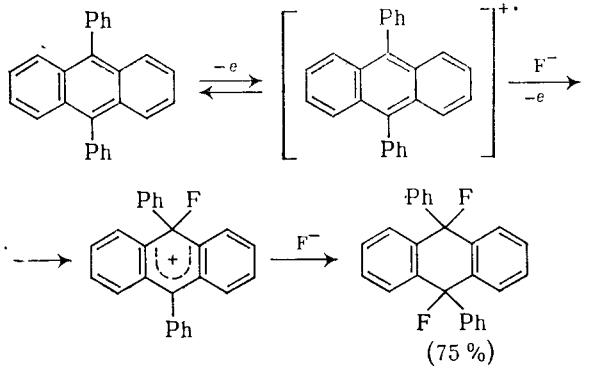
Предложенный механизм мягкого электрохимического фторирования заключается в одно- или двухэлектронном окислении на аноде органического вещества и последующей затем химической реакции генерированного катиона с анионом фтора. Таким образом реализуется *ECEC*- или *EECC*-механизм фторирования (уравнения 24.36, 24.37)

(24.36)

(24.37)

Мягкое фторирование ароматических соединений в присутствии аниона фтора соответствует *ECEC*-процессу. Например,

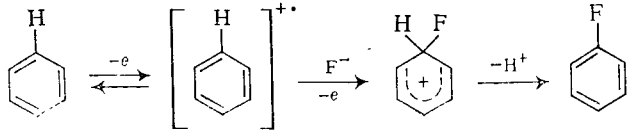
циклическая вольтамперограмма 9,10-дифенилантрацена в ненуклеофильной среде (тетраалкиламмонийперхлорат в MeCN) существенно изменяется после добавления в раствор аниона фтора. Первый обратимый одноэлектронный пик анодного окисления при этом превращается в необратимый двухэлектронный пик; при обратной катодной развертке потенциала катодные пики не фиксируются. Эти результаты были подтверждены электролизом 9,10-дифенилантрацена на Pt-аноде при контролируемом потенциале: был получен 9,10-дигидро-9,10-дифенил-9,10-дифторантрацен с выходом 75 % [11, 67] (уравнение 24.38)



(24.38)

В случае производных бензола образующийся после атаки фторид-ионом и переноса второго электрона промежуточный бензолиевый ион может реагировать далее по четырем направлениям: (1) в случае *пара*-дизамещенных бензолов присоединяется второй анион фтора, как показано выше, с образованием дифторциклогексадиенов-1,4; (2) если тетраэдрический атом углерода в катионе связан с атомом водорода, элиминируется протон; (3) возможно элиминирование таких заместителей, как хлор, бром, изопропил, *трет*-бутил; (4) возможна димеризация, приводящая к поликонденсированным ароматическим соединениям [14].

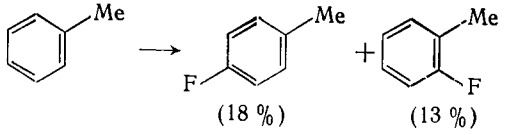
Протекание анодного замещения атома водорода на фтор можно показать на примере бензола (уравнение 24.39) [69].



(24.39)

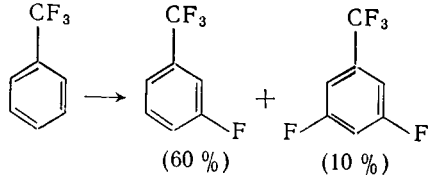
Выход фторсодержащих ароматических соединений зависит от нуклеофильности аниона фтора, снижение которой может уменьшать выход от 70 до 10 %, а также от реакционной способности ароматического кольца исходного соединения к электрофильной атаке [9, 14, 40, 70]. В случае ароматических соединений с электронодонорными заместителями образующийся на

аноде катион-радикал способен преимущественно атаковать исходную нейтральную молекулу, приближающуюся к поверхности электрона [44]. Таким образом, сначала происходит димеризация, а затем олигомеризация исходного вещества, что приводит к образованию на аноде неэлектропроводной полимерной пленки, препятствующей дальнейшему электролизу. Для предотвращения подобной полимеризации применяют пульсирующий электролиз: 30—50 с при заданном потенциале анода и затем 10—20 с при отключенном напряжении. Такой пульсирующий режим, по-видимому, обеспечивает десорбцию с анода продуктов первичной димеризации в период прекращения электролиза, и, таким образом, полимеризация не наблюдается. При соблюдении вышеописанных условий можно получать монофторированные производные алкилбензолов (уравнение 24.40), анизола и нафталина с выходами 10—40 % при сравнительно низкой конверсии [10, 14, 40].



(24.40)

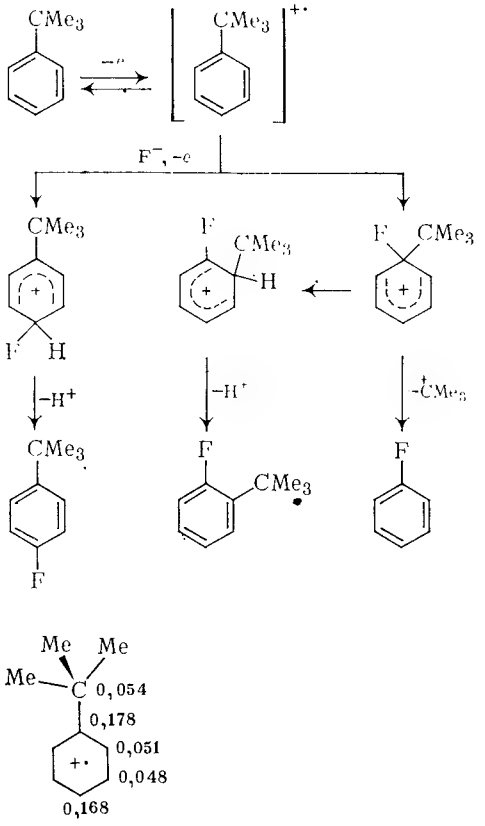
Ароматические соединения с электроноакцепторными заместителями (MeCO, PhCO, COF, CCl_3, CF_3 и NO_2) образуют фторированные продукты с выходами 50—80 % (уравнение 24.41). При фторировании этих соединений образование неэлектропроводной полимерной пленки не наблюдается и, следовательно, прерывание тока не требуется [40, 71, 72].



(24.41)

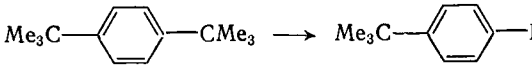
В соответствии с катион-радикальным механизмом, направление нуклеофильной атаки фторид-иона должно определяться ориентационными эффектами непосредственно в самом катион-радикале. Действительно, квантовохимические расчеты методом INDO показали, что направление атаки аниона F^- и, соответственно, ориентация определяются распределением общего положительного заряда на атомах углерода ароматического кольца в молекуле катион-радикала [10, 14, 40].

При анодном фторировании ароматических соединений с электронодонорными заместителями образуются *пара*- и *орто*-фторзамещенные изомеры, а также продукты *ипсо*-замещения функциональной группы (уравнение 24.42). Направление нуклеофильной атаки определяет распределение положительного заряда в соответствующем катион-радикале (**1**). На основании INDO-расчетов предложили, что образование орто- и фторированного изомера является результатом первоначальной ипсо-атаки катион-радикала с последующим 1,2-сдвигом заместителя [10, 14, 40, 71].

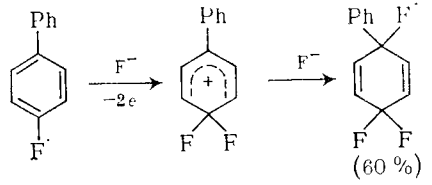


(24.42)

ипсо-Атака катион-радикала приводит к замещению на фтор атомов Cl, Br и таких групп, как изо-C_3H_7, *трет*-C_4H_9, OCH_3 [10] (уравнение 24.43). В случае *пара*-замещенных бензолов замещение атомов водорода на фтор обычно не происходит. Вместо этого наблюдается реакция присоединения двух анионов фтора с образованием частично фторированных циклогексадиенов-1,4 [10, 73, 74] (уравнение 24.44).



(24.43)



(24.44)

Анодное окисление олефинов на Pt также является селективным процессом, приводящим к присоединению фтора по кратной связи (уравнение 24.45). В качестве электролита можно использовать раствор KHF_2 в уксусной кислоте [22] или раствор тетраэтиламмонийфторида в ацетонитриле [75, 76]. Высокая подвижность бензильного атома фтора является причиной 1,2-фторацетамидирования олефинов при проведении процесса в ацетонитриле, содержащем следы воды (уравнение 24.46).

$$Ph_2C{=}CH_2 \longrightarrow Ph_2CF{-}CH_2F \quad (60\ \%) \qquad (24.45)$$

$$PhCH{=}CHPh \xrightarrow[F^-]{-2e} PhCHF\overset{+}{C}HPh \xrightarrow[H_2O]{MeCN} PhCHFCH(Ph)NHAc \qquad (24.46)$$

(35—60 %)

Совершенно неожиданным источником фтора для анодного фторирования олефинов оказался анион BF_4^- [68] (уравнение 24.47).

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{-e} [CH_3CH{=}CH_2]^{+\bullet} \xrightarrow[-e]{BF_4^-,\ AcO^-} CH_3CHFCH_2OAc \qquad (24.47)$$

(30 %)

Анодное окисление тетраалкил- и триалкиларилсиланов в присутствии фторид-иона на Pt-аноде при контролируемом потенциале [2,3 В (отн. Ag/Ag^+, 0,1 моль/л)] приводит к замещению алкильной группы на фтор с образованием фторсиланов (уравнение 24. 48). Подобное замещение протекает селективно, причем селективность определяется стабильностью уходящей алкильной группы [77].

$$R_3Si{-}R \longrightarrow R_3SiF \quad (45—80\ \%) \qquad (24.48)$$

$R = Me,\ Et,\ PhCH_2$

24.3. Общее рассмотрение механизма

Детальный механизм электрохимического фторирования чрезвычайно сложен и окончательно не доказан. Главный вопрос — это какова природа первой электрохимической стадии процесса и природа последующих химических реакций.

Все предложенные механизмы можно разделить на две принципиально различные группы. По первому механизму начальной стадией реакции является окисление органической молекулы на аноде, после чего следует химическая реакция генерированной катионоидной частицы с анионом фтора. По второму механизму вначале на поверхности анода образуются «активные» фторирующие агенты», и лишь затем осуществляется фторирование органических соединений.

В основе первого механизма лежит установленный факт, что для окисления фторид-иона необходим очень высокий анодный потенциал ($> 2{,}8$ В) [78]. В то же время органические соединения многих классов окисляются при значительно меньших

анодных потенциалах. Мягкое фторирование на Pt, как правило, проводят при контролируемом анодном потенциале, слегка превышающем значение потенциала полуволны окисления соответствующего органического вещества. Образование фтора в этих условиях невозможно. Фторирование органических соединений промежуточными высшими фторидами платины (предложенное в работе [21]) не подтверждается для этих случаев: (1) ароматические соединения легко окисляются на Pt в HF при низких потенциалах с образованием катион-радикалов [37, 38] (см. разд. 24.1.2); (2) алканы адсорбируются на Pt в концентрированной водной фтороводородной кислоте примерно при таких же потенциалах, как и в серной кислоте; при этом скорость окисления алканов в водной HF в 3 раза выше, чем в водной H_2SO_4 [79, 80]; (3) полярография CH_4 на Pt в безводной HF показывает волну окисления при 1,4—1,6 В; электролиз при контролируемом потенциале (1,9 В) приводит к образованию фторированных продуктов [40, 89] (уравнение 24.49).

$$CH_4 \xrightarrow[HF,\ KF]{Pt,\ 1{,}9B} CF_3H + CF_4 \qquad (24.49)$$

Таким образом, электрохимическое фторирование на Pt происходит определенно через первоначальное окисление органических соединний по *ECEC*- или *EECC*-механизму [9, 11 14, 20]. Интересно, что *ECE*-механизм был предложен для фторирования ароматических соединений при действии CoF_3 [81]. Некоторые детали *ECE*-механизма фторирования были предметом дискуссии, которая завершилась последней публикацией работы [82], где было показано, что изолированный катион-радикал перилена действительно реагирует с анионом фтора с образованием фторперилена (см. также [89]).

Кинетика фторирования карбоновых кислот была изучена с использованием переменнотокового электролиза с варьируемой частотой [90].

Намного труднее анализировать данные по механизму жесткого фторирования на Ni в безводном фтороводороде. Большинство исследователей предполагает, что при этом на поверхности анода первоначально образуется «активный фторирующий агент». Действительно, в ряде работ было показано, что фторирование на новом никелевом аноде не происходит и необходим так называемый индукционный период, в течение которого фторированные продукты не образуются, а электрический ток расходуется на «создание необходимой концентрации активного фторирующего агента на поверхности анода» [20, 46, 61]. Предполагают, что активными фторирующими агентами могут быть высшие фториды никеля (NiF_3, NiF_4) [6, 19, 46], комплексные высшие фториды никеля типа $(AH)_2NiF_6$, где A — органический субстрат [83—85], а также «свободный» комплекс диссоциативно адсорбированного фтора на поверхности анода, состоящей из пленки фторидов и оксидов никеля [13, 18, 29, 61].

Для изучения анодного поведения никеля в HF использовали различные методы: вольтамперометрию, хроноамперометрию, падение анодного потенциала при разомкнутой цепи, катодную поляризацию предварительно анодно поляризованного электрода, рентгеноэлектронную спектроскопию анодной поверхностной пленки [18, 29, 61]. На первый взгляд, все эти методы подтверждают образование на поверхности Ni-анода активного фторирующего агента, скорее всего адсорбированного фтора [61]. Однако следует отметить, что почти все эти измерения были проведены при отсутствии в электролите органических соединений. В то же время, поляризационные кривые раствора триэтиламина в HF указывают на адсорбцию амина на никеле. Значительное уменьшение перенапряжения (в области выше 3,5 В) может быть обусловлено именно адсорбцией аминов на активных центрах Ni-анода [29].

Хотя однозначное, непротиворечивое объяснение механизма фторирования на Ni в HF еще не может быть сделано, тем не менее механизм свободнорадикального типа с участием диссоциативно адсорбированного фтора является общепринятым [86]. Однако ряд превращений органических соединений при жестком электрохимическом фторировании однозначно свидетельствует в пользу промежуточного образования катионоидных частиц. Например, «перегруппировка алкильных групп через промежуточное образование карбениевого иона выглядит намного более реальной, чем свободнорадикальная перегруппировка, поскольку, как известно, алкильные радикалы обычно не изомеризуются» [52]. Следует также снова отметить специфическое расщепление связей в кетонах и диалкилсульфонах, сужение цикла при фторировании бензотрифторида и процессы циклизации, включающие внутримолекулярную атаку по атомам кислорода и серы.

Различие между мягким и жестким фторированием может объясняться различием в адсорбции органических соединений на аноде в различных средах. В случае органических растворителей как на Pt, так и на Ni монофторированные продукты могут легко десорбироваться с поверхности анода, и дальнейшее фторирование становится невозможным [14, 32, 33]. В безводном HF на Pt [79, 80] и, вероятно, на Ni адсорбция велика, и поэтому частично фторированные продукты удерживаются на аноде, продолжают окисляться и фторироваться вплоть до образования перфторированных соединений [40, 89] (уравнение 24.50).

$$CH_4 \xrightarrow[-H^+]{-2e} \overset{+}{C}H_3 \xrightarrow{F^-} (CH_3F)_{адс} \xrightarrow{-2ne,\ -nH^+,\ +nF^-} CF_4 \qquad (24.50)$$

Первоначальное окисление ацетилфторида на Ni в HF наблюдали с помощью метода быстрого гальваностатического импульса. Наличие задержки потенциала при 0,7—1,1 В позволило

предположить, что фторирование протекает согласно уравнению (24.51) [87].

$$CH_3—COF \xrightarrow[-H^+]{-2e\ +F^-} CH_2F—COF \qquad (24.51)$$

Возможность перехода от жесткого фторирования к мягкому путем изменения материала анода (Pt вместо Ni) и растворителя (апротонный растворитель вместо HF) продемонстрировано в работе [88].

В заключение необходимо отметить, что многие вопросы механизма электрохимического фторирования все еще остаются дискуссионными. Мало вероятно, что один и тот же механизм реализуется при электрохимическом фторировании органических соединений разных классов и при различных условиях процесса. Однако для химиков-органиков механизм, включающий первоначальное окисление органических веществ, вполне приемлем, поскольку объясняет влияние условий электролиза на структуру и выход продуктов фторирования.

Библиографический список

1. J. H. Simons, J. Electrochem. Soc., *95*, 47 (1949).
2. J. H. Simons and W. J. Harland, ibid., *95*, 55 (1949).
3. J. H. Simons and R. D. Dreshner, ibid., *95*, 64 (1949).
4. Y. Inoue, S. Nagase, K. Kodaira, H. Baba, and T. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., *46*, 2204 (1973).
5. M. Stacey and J. C. Tatlow, in *Advances in Fluorine Chemistry* (M. Stacey, J. C. Tatlow and A. G. Sharpe, eds.), Vol. 1, Butterworth, London, 1960, pp. 166—198.
6. T. Gramstad and R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 173 (1956).
7. H. M. Scholberg and H. G. Bryce, U. S. Pat. 2,717,871 (1955); Chem. Abstr., *49*, 15572 (1955).
8. E. A. Kauck and J. H. Simons, U. S. Pat. 2,616,927 (1952); Chem. Abstr., *47*, 8771 (1953); U. S. Pat. 2,631,151 (1953); Chem. Abstr., *47*, 5827 (1953).
9. Рожков И. Н., Бухтиаров А. В., Кулешова Н. Д., Кнунянц И. Л.//Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 1322.
10. I. N. Rozhkov and I. Y. Alyev, Tetrahedron, *31*, 977 (1975).
11. I. N. Rozhkov, N. P. Gambaryan, and E. G. Galpern Tetrahedron Lett., 4819 (1976).
12. J. Burdon and J. C. Tatlow, см. сс. 5, pp. 129—165.
13. S. Nagase, Fluorine Chem. Rev., *1*, 77—106 (1967).
14. Рожков И. Н. Усп. хим. 1976. Т. 45. С. 1222—1250.
15. J. H. Simons, in *Fluorine Chemistry* (J. H. Simons, ed.), Vol. 1, Academic, New York, 1950, p. 226.
16. R. D. Drehner and J. A. Young, J. Am. Chem. Soc., *81*, 574 (1959).
17. Бухтияров А. В., Рожков И. Н. Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 2190.
18. N. Hackerman, E. S. Snavely, and L. D. Fiel, Corros, Sci. *7*, 39 (1967); Electrochim. Acta, *12*, 535 (1967).
19. J. A. Donohue, A. Zletz, and R. J. Flannery, J. Electrochem. Soc., *115*, 1042 (1968).
20. Мазалов С., Соколов С. В.//Ж. орг. хим. 1965. Т. 35. С. 485.
21. A. G. Doughty, M. Fleischmann, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *51*, 329, 456 (1974).
22. H. Schmidt and H. D. Schmidt, Chem. Tech., *5*, 454 (1953); J. Prakt. Chem., *2*, 250 (1955).

23. Бухтияров А. В., Рожков И. Н., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 781.
24. H. M. Fox and F. N. Ruehlen, Ger. Pat. 1,803,893 (1969); Chem. Abstr., *72*, 38324 (1970); W. V. Childs, Ger. Pat. 1,806,408 (1969); Chem. Abstr., *72*, 117232 (1970); W. V. Childs, U. S. Pat. 3,558,449 (1971); Chem. Abstr., *74*, 70920 (1971); B. H. Ashe and W. V. Childs, U. S. Pat. 3,558,450 (1971); Chem. Abstr., *74*, 106615 (1971); W. V. Childs, U. S. Pat. 3,655,548 (1972); Chem. Abstr., *77*, 13295 (1972).
25. H. M. Fox and F. N. Ruehlen, U. S. Pat. 3,511,760 (1970); Chem. Abstr., *72*, 38324 (1970); W. V. Childs, U. S. Pat. 3,511,762 (1970); Chem. Abstr., *72*, 117232 (1970); W. V. Childs and F. N. Ruehlen, U. S. Pat. 3,658,685 (1972); Chem. Abstr., *77*, 55741 (1972); W. V. Childs, U. S. Pat. 3,853,737 (1974); Chem. Abstr., *82*, 147138 (1975); B. H. Ashe and H. M. Fox, U. S. Pat. 3,711,396 (1973); Chem. Abstr., *78*, 91870 (1973).
26. S. Nagase, H. Baba, and R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Jpn., *36*, 29 (1963).
27. S. Nagase, K. Tanaka, and H. Baba, ibid., *38*, 834 (1965).
28. S. Nagase and R. Kojima, ibid., *34*, 1468 (1961).
29. B. Chang, H. Yanase, K. Nakanishi, and N. Watanabe, Electrochim. Acta, *16*, 1179 (1971).
30. Ch. Comninellis, Ph. Javet, and E. Platther, J. Appl. Electrochem. *4*, 289 (1974).
31. Рожков И. Н., Бухтияров А. В., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 945.
32. Сокольский Г., Дмитриев М.//Ж. орг. хим. 1961. Т. 31. С. 1110.
33. H. Schmidt and H. D. Schmidt, J. Prakt. Chem., *2*, 105 (1955).
34. S. Nagase, K. Tanaka, H. Baba, and T. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., *39*, 219 (1966).
35. H. C. Walters and W. V. Childs, U. S. Pat. 4,035,250 (1977); Chem. Abstr., *87*, 101920 (1977).
36. S. Benninger, Ger. Pat. 2,302,132 (1974); Chem. Abstr., *81*, 151510 (1974).
37. J. P. Masson, J. Devynck, and B. Tremillon, J. Electroanal. Chem., *54*, 232 (1974).
38. J. Devynck and A. Ben. Halid, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *286*, 389 (1978).
39. A. Shepard and B. Dannels, J. Polym. Sci., Part A-1, *4*, 511 (1966).
40. Рожков И. Н. *Ионное фторирование при анодном окислении органических веществ*: Дис. ... д-ра хим. наук: М., ИНЭОС АН СССР, 1978.
41. R. D. Dresdner, T. M. Reed, T. E. Taylor, and J. A. Young, J. Org. Chem., *25*, 1464 (1960).
42. J. H. Simons, U. S. Pats. 2,490,098 and 2,490,099 (1949); Chem. Abstr., *44*, 7443 (1950).
43. V. J. Davis, R. N. Haszeldine, and A. E. Tipping, J. Chem. Soc., Perkin Trans. *1*, 1263 (1975).
44. K. Nyberg, Acta Chem. Scand., *24*, 1609 (1970); *25*, 534, 2499, 2983 (1971); *27*, 503 (1973).
45. M. Yonekura, S. Nagase, H. Baba, K. Kodaira, and T. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., *49*, 1113 (1976).
46. R. N. Haszeldine and F. Nyman, J. Chem. Soc., 2684 (1956).
47. S. Nagase, H. Baba, and T. Abe, Bull. Chem. Soc. Jpn., *39*, 2304 (1966).
48. S. Nagase, H. Baba, and R. Kojima, J. Chem. Soc. Jpn., Ind., Chem. Sec., *65*, 1183 (1962).
49. E. A. Kauck and J. H. Simons, U. S. Pat. 2,594,272 (1952); Chem. Abstr., *46*, 6015 (1952).
50. S. Nagase and R. Kojima, J. Chem. Soc. Jpn., Ind. Chem. Sec., *64*, 1397 (1961).
51. S. Nagase, H. Baba, and R. Kojima, Bull. Chem. Soc. Jpn., *35*, 1907 (1962).
52. T. Abe, S. Nagase, and H. Baba, Bull. Chem. Soc. Jpn., *49*, 1888 (1976).
53. W. V. Childs and F. N. Ruehlen, U. S. Pat. 4,003,807 (1977); Chem. Abstr., *86*, 98062 (1977).
54. J. Y. Becker, L. L. Miller, and T. M. Siegel, J. Am. Chem. Soc., *97*, 849 (1975).
55. Рожков И. Н., Шрейдер В. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 1658.
56. E. A. Kauck and A. D. Diesslin, Ind. Eng. Chem., *43*, 2322 (1951).

57. A. R. Fiesslin, E. A. Kauck, and J. H. Simons, U. S. Pat. 2,567,011 (1951); Chem. Abstr., *46*, 1375 (1952).
58. E. A. Kauck and J. H. Simons, U. S. Pat. 2,644,823 (1953); Chem. Abstr., *48*, 6469 (1954); Br. Pat. 718,318 (1954); Chem. Abstr., *50*, 2686 (1956).
59. T. Abe, K. Kodaira, H. Baba, and S. Nagase, J. Fluorine Chem., *12*, 1 (1978).
60. J. A. Young and R. D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc., *80*, 1889 (1958).
61. M. Haruta and N. Watanabe, J. Fluorine Chem., *7*, 159 (1976).
62. F. W. Hoffmann, T. C. Simons, and R. B. Beck, J. Am. Chem. Soc., *79*, 3424 (1957).
63. J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey, and J. C. Tatlow, J. Chem. Soc., 1957, 2574.
64. Brot. Pat. 1,007,288 (1965); Chem. Abstr., *64*, 3363 (1966); W. V. Childs, U. S. Pat. 3,983,015 (1976); Chem. Abstr., *85*, 200130 (1976).
65. S. Benninger and M. Thomas, Ger. Pat. 2,306,438 (1974); Chem. Abstr., *81*, 169122 (1974); Ger. Pat. 2,350,803 (1975); Chem. Abstr., *83*, 96561 (1975).
66. Плашкин В. С., Пушкина Л. Н., Коллегов В. Ф., Соколов С. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1967. Т. 12. С. 237.
67. C. L. Ludman, E. M. McCarron, and R. F. O'Malley, J. Electrochem. Soc., *119*, 874 (1972).
68. V. R. Koch, L. L. Miller, D. B. Clark, M. Fleischmann, T. Joslin, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *43*, 318 (1973).
69. Рожков И. Н., Бухтияров А. В., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 1130.
70. Кнунянц И. Л., Рожков И. Н., Бухтияров А. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1207.
71. Рожков И. Н., Бухтияров А. В., Гальперн Е. Г. и др.//Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. С. 369.
72. Кнунянц И. Л., Рожков И. Н., Бухтияров А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 1369.
73. Алиев И. У., Рожков И. Н., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1430.
74. Алиев И. У., Рожков И. Н., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 2390.
75. Рожков И. Н., Алиев И. У., Кнунянц И. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1418.
76. A. Bensadat, G. Bodennec, E. Laurent, and R. Tardivel, Tetrahedron Lett., 3799 (1977).
77. I. Y. Alyev, I. N. Rozhkov, and I. L. Knuhyants, ibid., 2469 (1976).
78. W. Latimer, J. Am. Chem. Soc., *48*, 2868 (1926).
79. Подловченко В. И., Колядко Е. А.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 256.
80. Колядко Е. А., Менялова М. В., Подловченко В. И.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 273.
81. J. Burdon and I. W. Parsons, Tetrahedron, *31*, 2401 (1975).
82. H. J. Shine, B. K. Bandlish, and M. T. Stephenson, Tetrahedron Lett., 733 (1978).
83. L. Stein, J. M. Neil, and G. R. Alms, Inorg. Chem., *8*, 2472 (1969).
84. Войтович У. Н., Казаков В. У.//Ж. прикл. хим. 1971. Т. 44. С. 2452.
85. T. L. Court and F. A. Dove, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 726 (1971).
86. J. S. Clarke and A. T. Kuhn, J. Electroanal. Chem., *85*, 299 (1977).
87. Серушкин И. Л., Тедорадзе Г. А., Каурова Г. И.//Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 705; 1976. Т. 12. С. 660.
88. Шрейдер В. А., Рожков И. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 673, 676.
89. Рожков И. Н., Шрейдер В. А. Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 396.
90. Рожков И. Н., Шрейдер В. А. Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. С. 403.
91. J. Badoz-Lambling et al., Electrochim. Acta, *24*, 1029 (1979).

VI. НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ

ГЛАВА 25. ВОССТАНОВЛЕНИЕ АМАЛЬГАМАМИ

Х. Лунд

Амальгамы щелочных металлов в качестве доноров электронов ведут себя так же, как ртутный катод. Во многих случаях, особенно в щелочных растворах, при прямом электролизе на ртутном катоде и при восстановлении амальгамами наблюдается аналогичное распределение продуктов. Однако в некоторых случаях, главным образом, в слабокислых растворах, получены различные результаты; не исключено, что в подобных случаях условия электролиза были несколько иными. Следует учитывать, что при восстановлении амальгамами перенос как электронов, так и катионов происходит через двойной электрический слой.

По сравнению с прямым электролизом восстановление с помощью электрохимически полученной амальгамы может иметь ряд преимуществ. Процесс получения амальгамы легче сочетается с полезным анодным процессом, например получением хлора, чем прямой электролиз. Часто можно применять большие плотности тока. Если приготовление амальгамы и восстановление с ее помощью проводят отдельно, то на второй стадии процесса появляется бóльшая свобода выбора растворителя, температуры и давления. Восстановление амальгамами можно проводить как в периодическом, так и в непрерывном режимах.

Восстановительную способность амальгамы изменить труднее, чем потенциал электрода, однако применяя различные металлы, различные концентрации металла и изменяя скорость перемешивания, влияющую на размеры капелек амальгамы и, таким образом, на эффективную поверхность амальгамы, можно в определенных пределах управлять степенью восстановления.

Потенциал окисления амальгамы связан с ее восстановительной способностью [1]. Потенциалы окисления амальгам металлов в *N*-метилпирролидоне (МП) становятся более отрицательными в следующем ряду: $Ca > Sr > Ba > K \approx Ni > Li$ [1a]; в соответствии с этим Ca/Hg является наиболее слабым, а Li/Hg — наиболее сильным восстановителем. Так, только амальгама лития в *N*-метилпирролидоне способна восстанавливать 8-гидроксихинолин до его дианиона [1a].

Наиболее широко используют амальгаму натрия, но в некоторых случаях амальгамы других металлов имеют ряд преимуществ. Так, амальгаму алюминия можно использовать для восстановления соединений, чувствительных к щелочам, но ее нельзя приготовить *in situ* при электролизе водных растворов алюминиевых солей. Амальгаму кальция использовали в тех случаях, когда был необходим агент со слабой восстановительной способностью [2].

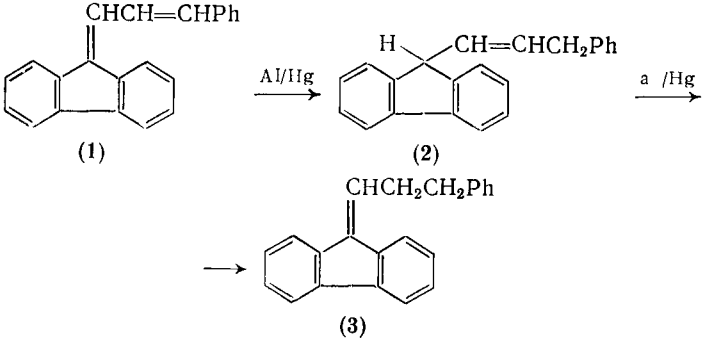
25.1. Ненасыщенные соединения

Восстановление соединений со связью C=C приводит к насыщенным соединениям или к гидродимерам. Последняя реакция наиболее свойственна соединениям, которые могут действовать как акцепторы Михаэля.

Примером восстановления неполяризованной связи C=C может служить превращение 1-(бифенилен-4,4′)-2,2-дифенилэтилена в соответствующий этан [3]. Восстановление проводили в кипящем пентиловом спирте. Этот процесс может служить иллюстрацией применения амальгамы натрия в среде, мало пригодной для проведения прямого электролиза, но хорошо растворяющей субстрат.

Примером использования амальгамы алюминия при восстановлении соединений, чувствительных к щелочам может служить восстановление циннамилиденфлуорена (**1**) во влажном эфире, приводящее к дигидропроизводному (**2**) (1,4-присоединение). Использование амальгамы натрия приводит к таутомерному превращению соединения (**2**) в соединение (**3**) [4], если не приняты специальные меры предосторожности.

Тетрафенилкумулен (**4**) в тетрагидрофуране, содержащем 4 % воды, восстанавливается с помощью Al/Hg до дигидропроизводного (**5**) с выходом 75 % [5].



(1) (2) (3) (25.1)

$$Ph_2C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}CPh_2 \xrightarrow{Al/Hg} Ph_2C{=}C{=}CHCH{=}C{=}CPh_2 \qquad (25.2)$$

Реакция гидродимеризации (см. гл. 20) представляет больший интерес, чем насыщение двойной связи. Гидродимеризация α,β- ненасыщенных кетонов, проводимая с помощью амальгамы натрия, известна уже давно [6]. В данном случае распределение продуктов реакции то же, что и при прямом электрохимическом восстановлении (см. гл. 10).

Впервые димеризация акрилонитрила до адиподинитрила с помощью амальгамы натрия [7] была проведена в водном растворе. Выход адиподинитрила был обескураживающе мал (5 %). Главными продуктами были ди(2-цианоэтиловый) эфир, образующийся в результате индуцированного основания присоединения воды, и продукт восстановления — пропионитрил.

Позднее появились сообщения [8, 9] о проведении реакции гидродимеризации с более высокими выходами (30—60 %) при восстановлении α, β-ненасыщенных сложных эфиров и нитрилов с помощью амальгам щелочных металлов, причем выход продукта гидродимеризации зависит от природы щелочного металла. Так, гидродимеризация акрилонитрила с помощью амальгамы калия приводит к адиподинитрилу с выходом 62 %, однако при использовании амальгамы натрия в тех же условиях выход составил только 37 %.

После того, как был разработан метод электрохимического восстановительного сочетания акрилонитрила с образованием адиподинитрила (см. гл. 20), многие исследования были направлены на разработку альтернативного непрямого электрохимического процесса. Выход продуктов гидродимеризации в нейтральном растворе [10, 11] в значительной степени зависит от активности протонов на электроде. Если активность протонов слишком высока, то главным продуктом восстановления акрилонитрила является пропионитрил; при слишком низкой активности протонов протекают реакции олиго- и полимеризации. Таким образом, главной проблемой является создание реакционного слоя с такой активностью протонов, при которой создаются благоприятные условия для протекания процесса гидродимеризации акрилонитрила до адиподинитрила. Эта проблема может быть решена различными путями. Одна из возможностей состоит в добавлении четвертичных аммониевых солей к водной реакционной смеси. Положительно заряженные ионы скапливаются в двойном слое [12—15] у амальгамы и образуют слой с низким содержанием воды. Таким образом протонирование может быть значительно замедлено и димеризация может успешно конкурировать с ним. Неизбежное присутствие ионов натрия в двойном слое при восстановлении амальгамой натрия (в отличие от восстановления на электроде) сказывается на степени гидратации и образовании ионных пар.

Влияние четвертичных аммониевых солей зависит также от субстрата и материала электрода [16]. Так, добавка солей тетраэтиламмония резко увеличивает выход димерного продукта из акрилонитрила, но слабо влияет на гидродимеризацию метилакрилата и не влияет на гидродимеризацию окиси мезитила.

Предполагают [17], что амальгамы четвертичного аммония являются промежуточными соединениями при гидродимеризации в среде $MeCN—H_2O—CO_2$. В отсутствие четвертичных аммониевых солей реакция акрилонитрила с амальгамой натрия дает 7 % адиподинитрила и 90 % пропионитрила. При взаимодействии акрилонитрила с амальгамой натрия в присутствии как четвертичных аммониевых солей, так и амальгамы четвертичного аммония, полученной электролизом в апротонной среде, выход адиподинитрила составляет почти 100 %. Хотя в двух последних случаях распределение продуктов идентично, все же это

не означает, что амальгама четвертичного аммония обязательно является промежуточным продуктом при восстановлении амальгамой натрия в присутствии четвертичных аммониевых солей; возможно и другое объяснение [14, 15, 18]. Слой, содержащий катионы четвертичного аммония, мог образоваться при анодном растворении амальгамы четвертичного аммония, которая в свою очередь служит донором электронов.

Другой путь создания низкой протонной активности на поверхности амальгамы состоит в добавлении в раствор подходящего полярного апротонного соединения. Такими соединениями являются мочевина и ее производные, амиды, лактамы, сульфоксиды и сульфоны (например, 1,3-диметилмочевина, 1,3-диазолидинон-2, биурет, формамид, *N*-метилформамид, ацетамид, δ-бутиролактам, диметилсульфоксид, ди-*н*-бутилсульфоксид и диметилсульфон) [19, 20]. В качестве растворителей, кроме упомянутых ранее, можно использовать ДМФА или ацетонитрил [21, 22]. Добавленное соединение, с одной стороны, должно создать апротонный реакционный слой на поверхности амальгамы благодаря селективной адсорбции на ней, а с другой — должно сольватировать ионную пару, состоящую из ион-радикала и катиона.

Гидродимеризация акрилонитрила с помощью амальгамы натрия может происходить также в жидком аммиаке [23] в присутствии подходящего донора протона, причем димеризация происходит быстрее, чем аминирование. Если в качестве донора протона используют воду, то адиподинитрил образуется с выходом 80 %; при использовании NH_4Cl выход повышается почти до 100 %. Соотношение образующихся пропионитрила и адиподинитрила зависит от соотношения между NH_4Cl и акрилонитрилом. Если это соотношение меньше единицы, образуется некоторое количество полимера из-за нехватки доноров протона для обрыва анионной полимеризации.

При гидродимеризации метакрилонитрила с помощью амальгамы натрия в жидком аммиаке NH_4Cl является слишком сильным донором протонов, поэтому образуется смесь изобутиронитрила и 2,5-диметиладиподинитрила. Для этого случая подходящим слабым донором протонов является фенол. Когда отношение фенол : мономер равно единице, протекает только гидродимеризация.

Отношение кажущихся констант скорости образования адиподинитрила и 2,5-диметиладиподинитрила из мономеров в аммиаке равно ≈ 2, тогда как в диглиме [24] и в смеси диглим — ДМСО оно равно ≈ 100. Это означает, что при перекрестной гидродимеризации акрилонитрила и метакрилонитрила в аммиаке образуются все возможные продукты, тогда как в смеси диглим — ДМСО не образуется диметиладиподинитрил. Возможное объяснение этого различия заключается в том, что мономер в аммиаке, содержащем фенол, существует в протонированной форме.

На процесс гидродимеризации акрилонитрила и родственных соединений с помощью амальгам было получено большое число патентов [25].

Взаимодействие амальгамы натрия с акриловой кислотой в воде, диоксане или диглиме дает пропионовую кислоту, однако при использовании в качестве растворителя ДМСО, содержащего около 10 % воды, в качестве основного продукта образуется адипиновая кислота [26]. Для достижения высокой степени конверсии необходимо в процессе реакции добавлять HCl. При таких условиях можно получить 70 % адипиновой кислоты и 20—25 % пропионовой кислоты. Добавление HCl увеличивает скорость реакции, но не соотношение пропионовой и адипиновой кислот. Такое поведение является следствием восстановления свободной кислоты, а не иона акрилата (свободная кислота восстанавливается при менее отрицательном потенциале, чем ион акрилата).

Гидродимеризация акриловой кислоты с образованием адипиновой представляет собой присоединение «хвост к хвосту». Гидродимеризация метакриловой кислоты и кротоновой кислоты дает главным образом димеры типа «голова к голове» и «голова к хвосту» [26].

Другим примером реакции этого типа является гидродимеризация диалкилфульвенов до дициклопентадиенилалканов, проводимая с помощью амальгам щелочных металлов в водно-спиртовом растворе [27, 28].

25.2. Галогенорганические соединения

Восстановление галогенорганических соединений с помощью амальгам может приводить к разрыву связи углерод — галоген с образованием продуктов сочетания, продуктов восстановительного элиминирования или же ртутьорганических соединений.

Амальгама натрия восстанавливает многие галогенорганические соединения до углеводородов. Таким способом можно восстановить изолированные двойные связи, которые не восстанавливаются с помощью амальгамы натрия; сначала присоединяют HBr по двойной связи, а затем образовавшийся галогенид восстанавливают амальгамой до углеводорода. Примером может служить превращение пентен-4-овой кислоты в валериановую кислоту через бромвалериановую кислоту [29].

Примером восстановительного сочетания галогенорганических соединений может служить взаимодействие амальгамы натрия с 2-хлорпропионитрилом в присутствии акрилонитрила и небольших количеств воды; выход образующегося адиподинитрила составляет $\approx$90 % [30—32].

При взаимодействии вицинальных дигалогенорганических соединений с амальгамой натрия протекает реакция востановительного элиминирования. Так, при обработке 4,5-дибромвалериановой кислоты амальгамой натрия образуется пентен-4-овая кислота (29). 1,2,2-Трифтор-1,1,2-трихлорэтан и 1,1,2,2-тетрафтор-1,2-дихлорэтан реагируют с амальгамой натрия, образуя соответственно 1,2,2-трифтор-1-хлорэтилен и тетрафторэтилен [33, 34].

К реакциям этого же типа относится образование дегидробензола. 1-Бром-2-фторбензол реагирует с амальгамой лития в эфире или фуране с образованием дегидробензола в качестве промежуточного соединения. Конечными продуктами реакций в эфире являются бифенилен и небольшие количества трифенилена и 9,10-дигидро-9,10-димеркурантрацена, тогда как в фуране главным продуктом является 1,4-дигидро-1,4-эпоксинафталин [35], образующийся с выходом 76 %.

При восстановлении амальгамой натрия или калия 1,4-дихлорбензола в ксилоле и 1,4-дихлорметилбензола в диоксане происходит полимеризация. Выходы продуктов полимеризации составляют 60—70 % [36].

Обработка амальгамой натрия метилхлорацетата в ацетоне, содержащем небольшие количества хлорида триметилфениламмония, дает метил-3-метил-2,3-эпоксибутаноат с удовлетворительным выходом (35—40 %) (уравнение 25.3) [37]. Эта реакция не является реакцией восстановления, возможно, она катализируется электрохимически генерируемым основанием.

$$Me_2CO + ClCH_2CO_2Me \xrightarrow{Na/Hg} Me_2C\overset{O}{\diagup\diagdown}CHCO_2Me \qquad (25.3)$$

Восстановление амальгамой натрия бензилгалогенидов в пропиленкарбонате в присутствии диоксида углерода дает производные фенилуксусной кислоты [38].

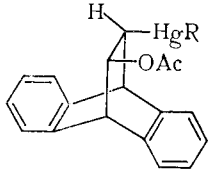
25.3. Ртутьорганические соединения

Диалкилртутные соединения могут быть получены с хорошими выходами [39] при обработке алкилгалогенидов амальгамой натрия (уравнение 25.4). При слишком высоком содержании натрия в амальгаме выход диалкилртути уменьшается из-за увеличения доли продуктов сочетания по реакции Вюрца. Отношение количества диалкилртути к количеству продукта сочетания по реакции Вюрца зависит от природы галогена; так, *н*-бутилиодид дает 80—81 % дибутилртути и 10 % октана, тогда как *н*-бутилхлорид дает 11—17 % дибутилртути и 65—70 % октана.

$$RX + Hg \longrightarrow RHgX \xrightarrow{Na} {}^1/_2R_2Hg + {}^1/_2Hg \qquad (25.4)$$

При восстановлении ртутьорганических соединений амальгамой натрия в щелочном растворе оксида дейтерия происходит замена ртути на дейтерий с сохранением конфигурации образующихся продуктов [40]. Это показано на примерах восстановления ацетатов и *цис*-8-ацетокси (или хлор) меркуриодибензобицикло[2.2.2]октадиенолов-7 (**6**), *транс*-8-хлормеркуриодибензобицикло[2.2.2]октадиенола-7 и некоторых норборнильных

производных. При восстановлении этих соединений бородейтеридом натрия не наблюдалось стереоспецифичности присоединения дейтерия [40].



(6) R= OAc или Cl

(Гексен-5-ил-1)ртутьбромид восстанавливается с помощью амальгамы натрия до гексена-1, тогда как борогидрид натрия, литийалюминийгидрид и три-*н*-бутилоловогидрид дают смесь гексена-1 и метилциклопентана. Эти результаты можно считать доказательством того, что восстановление солей алкилртути с помощью амальгамы натрия не протекает через свободные радикалы [41].

Восстановление (гексен-5-ил-1)ртутьбромида амальгамой натрия в смеси тетрагидрофурана и оксида дейтерия дало продукт внедрения дейтерия с выходом больше 96 %. Таким образом, для стереоспецифического восстановления ртутьорганических соединений с целью получения меченных дейтерием соединений, а также для синтеза систем, которые склонны к перегруппировкам из-за образования свободных радикалов, следует использовать амальгаму натрия.

25.4. Нитросоединения и их производные

Нитросоединения восстанавливаются амальгамами так же, как и на ртутном электроде. Алифатические нитросоединения [42] восстанавливаются амальгамой аммония до алкилгидроксиламинов, тогда как ароматические нитросоединения могут образовывать амино, гидразо-, азо-, азокси- и даже нитрозосоединения [42, 43]. Алифатические третичные вицинальные динитросоединения могут восстанавливаться до алкенов с элиминированием нитрогрупп в виде нитрита [2]. Восстановление нитробензола амальгамой алюминия в эфире при контролируемой температуре дает фенилгидроксиламин [44].

Азобензол получен при восстановлении суспензии нитробензола амальгамой натрия. Дальнейшее восстановление до гидразобензола возможно при более высоких температурах и большей концентрации щелочи [45]. Из фенилсурьмаоксида могут быть получены соответствующие соединения мышьяка. Так, *п*-аминофенилсурьмаоксид при взаимодействии с 4 %-й амальгамой натрия в метаноле дает соединение (7) с выходом 80 % [46].

$$H_2NC_6H_4As{=}AsC_6H_4NH_2 \quad (7)$$

Интересно, что при обработке некоторых ароматических нитросоединений амальгамой аммония образуется смесь продуктов, содержащая нитрозобензолы [43]. Так, при обработке амальгамой натрия 2-нитробензойной кислоты образуется 2-нитрозобензойная кислота (45 %) и антраниловая кислота (10 %), а из нитротолуола образуется азокситолуол (15 %), 2-нитрозотолуол (46 %) и толуидин (39 %).

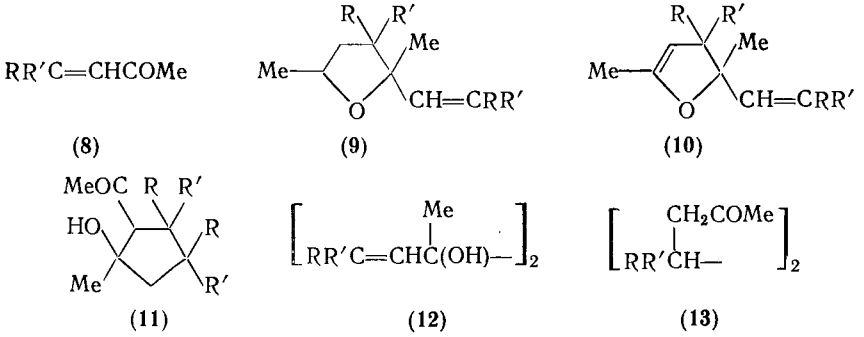
Как *N*-нитрозо-, так и *N*-нитросоединения могут восстанавливаться до гидразинов. В этом случае необходимо принимать меры предосторожности для того, чтобы избежать восстановительного разрыва связи азот—азот [45, 47].

25.5. Карбонильные соединения и их производные

Насыщенные альдегиды или кетоны при взаимодействии с амальгамой натрия могут образовывать спирты или пинаконы [48—50]. Реакция протекает идентично реакции прямого электрохимического восстановления (см. гл. 9).

При восстановлении соединений, чувствительных к щелочам, использование амальгамы алюминия дает более высокие выходы, чем использование амальгамы натрия; так, при восстановлении диэтилового эфира оксоянтарной кислоты амальгамой алюминия выход продукта восстановления равен 70—80 %, а при восстановлении амальгамой натрия он составляет ≈50 % [44].

При обработке амальгамой натрия α,β-ненасыщенные кетоны (8) дают смесь продуктов (9)—(13) [51—53]. Соотношение между этими продуктами зависит от природы заместителей R и R′. Наличие объемистых групп, как, например, в стероидах, благоприятствует образованию гликолей (12), а не дикетонов (13) [54]. Реакции, приводящие к этим продуктам, идентичны реакциям, обсуждавшимся в гл. 10.



Восстановление с помощью амальгам производных карбонильных соединений, например оксимов и гидразонов, протекает аналогично их электрохимическому восстановлению. Оксимы восстанавливаются до аминов [30], тогда как гидразоны в щелочной среде могут давать гидразины. Таким образом, бензальдегидгидразон может быть восстановлен до бензилгидразина

[55], бензальдегидазин — до бензилгидразона бензальдегида или далее до дибензилгидразина [56, 57], а семикарбазон бензальдегида — до бензилсемикарбазида [58].

25.6. Карбоновые кислоты и их производные

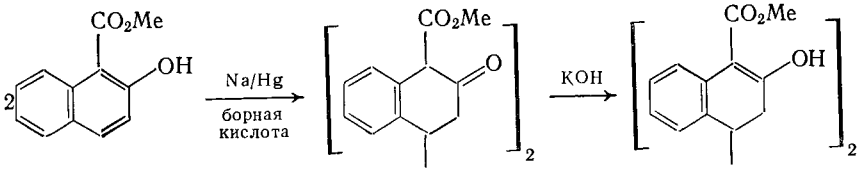
Не все эфиры жирных кислот восстанавливаются амальгамой натрия до спиртов. Однако альдонолактоны и их эфиры восстанавливаются амальгамой натрия до альдоз [59]; оптимальные условия восстановления: pH 3 — 3,5, $< 15\,^{\circ}C$; на 1 моль лактона затрачиваются 2,5—3 моль натрия в виде 2,5 % Na/Hg. Выход альдоз колеблется от 50 до 84 % [60, 61].

Восстановление ароматических карбоновых кислот амальгамой натрия может происходить как в ядре, так и в карбоксильной группе. Фталевая кислота восстанавливается до *транс*-циклогексадиен-3,5-дикарбоновой-1,2 кислоты [62] или по циклогексадиен-2,5-дикарбоновой-1,2 кислоты [63], тогда как некоторые гидроксиаренкарбоновые кислоты могут быть восстановлены до альдегидов. Салициловая кислота и некоторые другие кислоты в слабокислом растворе, содержащем *п*-толуидин и борную кислоту, восстанавливались амальгамой натрия до альдегидов [64—67] с выходом 40—60 %. Добавлением борной кислоты поддерживалась слабокислая реакция раствора. На ртутном катоде аналогичное электрохимическое восстановление провести не удалось, даже несмотря на то, что на нем было предусмотрено образование амальгамы и создание, таким образом, условий для непрямого восстановления [68].

Исследовано восстановление некоторых *о*-гидроксинафталинкарбоновых кислот амальгамой натрия в слабокислом растворе, содержащем борную кислоту. 1-Гидроксинафталинкарбоновая-2 кислота [69], как и салициловая кислота, восстанавливается до альдегида с выходом 62 % и выделяется в виде основания Шиффа, тогда как 2-гидроксинафталинкарбоновая-3 кислота [70] в тех же условиях образует главным образом 2-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидронафталинкарбоновую-3 кислоту (75—80 %) и 5 % альдегида. Если для нейтрализации щелочи, образующейся при восстановлении, использовали HCl, а не CO_2, то 2-оксо-1,2,3,4-тетрагидронафталинкарбоновая-3 кислота [71] выделялась с выходом 60 %. При нагревании эта оксокислота декарбоксилируется.

При восстановлении 1-гидроксинафталинкарбоновой-4 кислоты амальгамой натрия в среде борной кислоты происходит отщепление гидроксигруппы и образование 1,4-дигидронафтойной кислоты [72]. Возможно, что первоначально образуется 1,4-дигидро-2-гидроксинафтойная-4 кислота, которая, теряя воду, превращается в нафтойную-1 кислоту, восстанавливающуюся в данных условиях главным образом до ее 1,4-дигидропроизводного. Нафтойная-2 кислота дает преимущественно 1,2-дигидропроизводное.

При восстановлении сложных эфиров [73] образуются главным образом продукты гидродимеризации, однако в некоторых случаях таким же образом протекает восстановление свободных кислот [74]. Метил-2-гидроксинафтоат-1 (**14**) дает диметил-1,1′, 2,2′, 3,3′, 4,4′-октагидро-3,3′-диоксобинафтилдикарбоксилат-4,4′ (**15**) с выходом 27 % [75].



(**14**) (**15**) (25.5)

Диоксид углерода. Диоксид углерода может восстанавливаться амальгамами щелочных металлов в спирте до формиата щелочного металла с выходом 85—90 % [76]. Скорость восстановления увеличивается с увеличением давления CO_2 и зависит от природы щелочного металла: $Na/Hg < Li/Hg < K/Hg$.

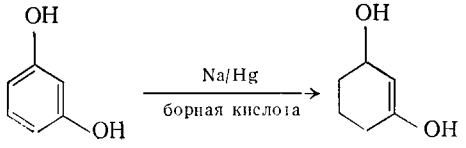
Были предприняты попытки [77] провести гидродимеризацию CO_2 до щавелевой кислоты восстановлением амальгамой натрия, но приемлемый выход оксалата натрия (40 %) был получен только в гексане. В других случаях при восстановлении CO_2 подходящей амальгамой щелочного металла [78] был получен широкий набор продуктов, начиная от простых органических кислот, таких, как муравьиная и щавелевая, и кончая углеродом (в виде сажи).

Восстановление бензилгалогенидов амальгамой натрия в пропиленкарбонате в присутствии диоксида углерода дает карбоксилаты [38].

25.7. Фенолы

Восстановление фенолов амальгамой натрия проводят главным образом в слабокислых растворах, содержащих борную кислоту, которая поддерживает нужное значение pH и, возможно, действует как комплексообразователь.

С помощью амальгамы натрия в слабокислой среде при повышенной температуре (90 °C) можно восстановить ядро резорцина [79]; кислотность можно поддерживать барботированием CO_2 (уравнение 25.6). В литературе отсутствуют сообщения о попытках проведения этого процесса при прямом электролизе, но не исключено, что его можно осуществить при потенциале, несколько более отрицательном, чем потенциал разложения фона при заданном pH в отсутствие восстанавливающегося вещества.



(25.6)

Подобным же образом флороглюцин восстанавливается до насыщенного тригидроксисоединения [80].

25.8. Реакции разрыва связей (кроме связи углерод—галоген)

Реакция, при которой происходит разрыв связей углерод—углерод и азот—азот протекает при восстановлении 2-фенилтриазолкарбоновой-4 кислоты амальгамой натрия в слабощелочном растворе [81]. Возможно, что реакция начинается с восстановления кольца, которое далее раскрывается и теряет ион цианида (уравнение 25.7).

(25.7)

Обработка тетрафенилэтандиола-1,2 амальгамой натрия в смеси безводного эфира и бензола дает темно-синий раствор, который со временем обесцвечивается. Образующийся дифенилметанол может быть выделен с количественным выходом. Предполагают, что динатриевая соль тетрафенилэтандиола-1,2 диспропорционирует с разрывом связи C—C, образуя дифенилметанол и бензофенон. Бензофенон восстанавливается амальгамой натрия до тетрафенилэтандиола-1,2, который далее разлагается и т. д. [82].

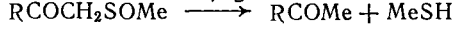
При восстановлении амальгамами обнаружены случаи разрыва связи углерод — кислород, например, при восстановлении дигидроксиацетоноксима до изопропиламина [83] и при восстановлении 2-гидрокси-4-фенилбутен-3-овой кислоты до 4-фенилбутен-3-овой кислоты [84]. Аналогичные реакции рассмотрены в гл. 22.

Амальгама натрия не реагирует с хлоридом триметилфениламмония, однако она расщепляет хлорид бензилтриметиламмония на толуол и триметиламин. Аналогичная реакция приводит к раскрытию кольца хлорида *N*,*N*-диметилтетрагидрохинолиния с образованием *N*,*N*-диметил-2-пропиланилина [85].

Амальгаму натрия использовали для разрыва связи S—S. Растворы или суспензии органических ди- и полисульфидов могут быть восстановлены до тиолов амальгамой натрия в присутствии сульфидов щелочных металлов [86].

Некоторые сульфокислоты могут расщепляться амальгамой натрия. Так 1-аминонафталиндисульфокислота-3,8 при восстановлении может расщепляться до 1-аминонафталинсульфокислоты-3. Сульфогруппа в положении 8 удаляется при восстановлении легче, чем сульфогруппы в положениях 2, 4 и 6 [45].

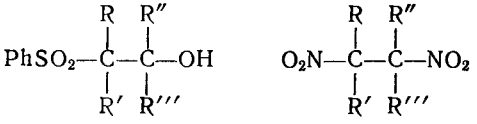
Реакция β-оксосульфоксидов с амальгамой алюминия в смеси 90 % тетрагидрофурана и 10 % воды протекает быстро и приводит к образованию кетонов [87] (уравнение 25.8). Для препаративных целей предпочтительнее прямое электрохимическое расщепление β-оксосульфоксидов или β-оксосульфонов [88].



(25.8)

Алкиларенсульфонаты и диарилсульфоны расщепляются амальгамами щелочных металлов до солей соответствующих сульфиновых кислот. Однако в некоторых стерически затрудненных аренсульфонатах происходит разрыв связи C (кольцо)—сера [89].

Симметричные и несимметричные тетразамещенные олефины могут быть получены различными путями при восстановительном расщеплении с помощью амальгам. Примером может служить восстановительное элиминирование замещенного 2-фенилсульфонилэтанола (**16**) амальгамой натрия. Соединение (**16**) получается при присоединении алкилфенилсульфона к кетону, осуществляемом с помощью металлорганического катализатора [90]. Другим примером является получение вицинальных третичных нитросоединений (**17**) при окислительной димеризации соответствующего мононитроаниона с последующей обработкой (**17**) амальгамой кальция в гексаметилтриамидофосфате [2] при комнатной температуре.



25.9. Реакции полимеризации

Амальгама натрия может выступать в роли катализатора полимеризации ацетальдегида до полимеров типа поливинилового спирта [91, 92]. Полимеризацию можно проводить в охлажденном сосуде в атмосфере азота при высоком давлении и энергичном перемешивании. Сначала предполагали, что образующийся полимер имеет линейное строение (**18**), но в более поздни исследованиях высказано предположение, что образуется разветвленный полимер [93].

$$Me(CHOHCH_2)_nCHO \quad (18)$$

Используя амальгаму натрия, можно осуществить олигомеризацию этилена в присутствии циклопентадиенилтитандихлорида. При отношении этилена к $C_5H_5TiCl_2$, равном 12, получали смесь, состоящую из 80 % *н*-бутана и 20 % *н*-гексана [94].

При проведении полимеризации в присутствии тетрахлорида ванадия или тетрахлорида титана и амальгамы натрия могут получаться полимеры и сополимеры изобутена [95].

Библиографический список

1. (а) M. Breant and J. L. Sue, J. Electroanal. Chem., *40*, 346 (1972); (б) L. Horner and R. E. Schmitt, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., *37B*, 1163 (1982).
2. N. Kornblum and L. Cheng, J. Org. Chem., *42*, 2944 (1977).
3. V. Kaufman, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *29*, 73 (1896).
4. J. Thiele and F. Henk, Liebigs. Ann. Chem., *347*, 290 (1906).
5. R. Kuhn and H. Fischer, Chem. Ber., *94*, 3060 (1961).
6. C. Harries and F. Kaiser, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *31*, 1806 (1898).
7. O. Bayer, Angew. Chem., *61*, 229 (1949).
8. Кнунянц И. Л., Вязанкин Н. С.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1957. С. 238.
10. M. M. Baizer, Tetrahedron Lett., 973 (1963).
11. F. Beck, Chem.-Ing.-Tech., *37*, 607 (1965).
12. Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Севастьянова И. Г.//Электрохимия, 1965. Т. 1. С. 1300.
13. M. M. Baizer and J. P. Petrovich, J. Electrochem. Soc., *114*, 1023 (1967).
14. F. Beck, Z. Elektrochem., *72*, 379 (1968).
15. I. E. Gillet, Bull. Soc. Chim. Fr., 2919 (1968).
16. Томилов А. П., Крюкова Е. В., Климов В. А. и др.//Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1501.
17. J. D. Littlehailes and B. J. Woodhall, Discuss. Faraday Soc., *45*, 187 (1968).
18. F. Beck and I. E. Gillet, ibid., *45*, 234 (1968).
19. F. Matsuda, Tetrahedron Lett., 6193 (1966).
20. A. Katchalsky, D. Vofsi, and J. I. Padova, Isr. Pat. 13,842 (1961); Chem. Abstr., *56*, 9977 (1962); A. Katchalsky, D. Vofsi, and J. I. Padova, Isr. Pat. 13,844 (1961); Chem. Abstr., *56*, 11450 (1962); I. S. I., Neth. Appl. 6,504,863 (1965); Chem. Abstr., *64*, 12557 (1966); ICI, Neth. Appl. 6,609,103 (1967); Chem. Abstr., *66*, 115334 (1967); UCB, Neth. Appl. 6,609,241 (1967); Chem. Abstr., *67*, 53724 (1967); A. Misonou and T. Naga, Jpn. Pat. 6,907,925 (1969); Chem. Abstr., *71*, 35536 (1969).
21. Y. Arad, M. Levy, H. Rosen, and D. Vofsi, J. Polym. Sci., Part A-1, *7*, 2159 (1969).
22. M. Kawamata, Kokyo Kagaku Zasshi, *74*, 2063, 2479 (1971); Chem. Abstr., *76*, 3379, 100103 (1972).
23. Y. Arad, M. Levy, H. Rosen, and Vofsi, J. Polym. Sci., Part B, Polym. Lett., *7*, 197 (1969).
24. H. Rosen, Y. Arad, M. Levy, and D. Vofsi, J. Am. Chem. Soc., *91*, 1425 (1969).
25. For example. UCB, Fr. Pat. 1,505,954 (1967); Chem. Abstr., *69*, 95999 (1968); UCB, S. Afr. Pat. 6,704,827 (1968); Chem. Abstr., *70*, 37239 (1969); Toyo Koatsu Ind., Fr. Pat. 1,535,374 (1968); Chem. Abstr., *71*, 38378 (1969); ICI of Australia and New Zealand, Fr. Pat. 1,543,322 (1968); Chem. Abstr., *72*, 12163 (1970); Y. Arad, M. Levy, and D. Vofsi, Fr. Pat. 1,553,195 (1969); Chem. Abstr., *72*, 42853 (1970); ICI, U. S. Pat. 3,458,559 (1969); Chem. Abstr., *71*, 123625 (1969); ICI of Australia and New Zealand, U. S. Pat. 3,523,967 (1971); Chem. Abstr., *74*, 12646 (1971).
26. Y. Arad, M. Levy, and D. Vofsi, J. Org. Chem., *34*, 3709 (1969).
27. 271500 А.с. МПК С07с. 13/14. Способ получения бис-циклопентадиенилалканов//Бюлл. изобр. 1970. № 18. С. 20; Chem. Abstr., *73*, 120180 (1970).
28. Солтовец Г. Н., Чеников И. В., Бабичева С. В. и др.//Труды Краснодарского политехн. инст. 1971, С. 38; Chem. Abstr., *78*, 71519 (1973).
29. A. Messerschmidt, Liebigs Ann. Chem., *208*, 92 (1881).
30. Knapsack-Griesheim A.-G., Ger. Pat. 1,151,791 (1963); Chem. Abstr., *60*, 1604 (1964).
31. A. Misono, T. Osa, T. Asano, and T. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., *41*, 2434 (1968).
32. J. Hasegawa, I. Kojima, and M. Micuo, Jpn., Kokai 73-07,616 (1973); Chem. Abstr., *79*, 41997 (1973).
33. Farbenfabriken Bayer, Ger. Pat. 847,442 (1950); 857,956 (1950); 875,808 (1950).
34. E. Montecatini, It. Pat. 866,611 (1970); Chem. Abstr., *78*, 135631 (1973).
35. G. Wittig and L. Pohmer, Chem. Ber., *89*, 1334 (1956).
36. Казинцева Т. А., Лангушин Л. М., Якубович А. А.//Труды Новочеркасского политехнич. инст. 1972. С. 132; Chem. Abstr., *79*, 148291 (1973).
37. M. Kawamata and S. Fujikake, Jpn. Kokai 72-38,928; Chem. Abstr., *78*, 714787 (1973).
38. L. Morechini, A. Del Vesco, and G. Carrara, It. Pat. 894,274 (1971); Chem. Abstr., *83*, 27924 (1975).
39. Мельников Н. Н.//Ж. общ. хим. 1946. Т. 16. С. 2065.
40. F. R. Jensen, J. J. Miller, S. J. Christol, and R. S. Beckley, J. Org. Chem. *37*, 4341 (1972).
41. R. P. Quirk and R. E. Lea, J. Am. Chem. Soc., *98*, 5973 (1976).
42. S. Takaki and T. Ueda, J. Pharm. Soc., Jpn., *58*, 276,533 (1938); Chem. Abstr., *32*, 5376, 8384 (1938).
43. S. Takaki, T. Ueda, and T. Sakaguti J. Pharm. Soc. Jpn., *58*, 938 (1938); Chem. Abstr., *33*, 2113 (1939).
44. H. Wislicenus and L. Kaufmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *28*, 1323 (1895).
45. W. Funke, Chem.-Ing.-Tech., *35*, 336 (1963).
46. P. Ehrlich and A. Bertheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *44*, 1260 (1911).
47. Ger. Pat. 1,130,821 (1960); Chem. Abstr., *57*, 12320 (1962); Belg. Pat. 612,838 (1961); Chem. Abstr., *58*, 4586 (1963).
48. S. Takaki and T. Ueda, J. Pharm. Soc., Jpn., *58*, 44, 141, 152, 156, 353, 422, 648 (1938); Chem. Abstr., *32*, 4149, 5777, 6635, 8384 (1938).
49. S. Takaki and T. Tamai, J. Pharm. Soc., Jpn., *58*, 701 (1938); Chem. Abstr., *33*, 536 (1939).
50. E. Otto, Prax. Naturwiss., Teil 3, *22*, 12 (1973).
51. N. V. Thoai and J. Wiemann, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *247*, 212 (1958).
52. J. Wiemann and R. Nahum, ibid., *238*, 2091 (1954).
53. R. Nahum, ibid., *243*, 849 (1956).
54. R. Dulou, J. Chopin, and Y. Raoul, Bull. Soc. Chim. Fr., 616 (1951).
55. T. Curtius, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *33*, 2459 (1900).
56. T. Curtius, J. Prakt. Chem., *62*, 83 (1900).
57. T. Curtius, ibid., *85*, 393 (1912).
58. S. Kessler and H. Rupe, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *45*, 26 (1912).
59. E. Fischer and O. Piloty, ibid., *24*, 4214 (1891).
60. N. Sperber, H. E. Zaugg, and W. M. Sandstrom J. Am. Chem. Soc., *69*, 915 (1947).
61. A. Korczynsky, L. Piszczek, and J. Sviderski, Zesz, Nauk. Politech. Slask., Chem. 199 (1973); Chem. Abstr., *81*, 85208 (1974).
62. A. Baeyer, Liebigs Ann. Chem., *269*, 145 (1892).
63. H. Von Metnitz, O. Bleh, and A. Lenz, Ger. Offen., 2,053,289 (1972); Chem. Abstr., *77*, 62486 (1972).
64. H. Weil, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *41*, 4147 (1908).
65. H. Weil, M. Traun, and S. Marcel, ibid., *55*, 2664 (1922).
66. R. R. Davies and H. H. Hodgson, J. Soc. Chem. Ind., *62*, 128 (1943).
67. R. Dobrzeniecka, J. Kaszubska, and W. Jacobson, Chem. Stosow., *20*, 365 (1976); Chem. Abstr., *86*, 72119 (1977).
68. C. Mettler, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *41*, 4148 (1908).
69. Лаврищева Л. Н., Пржиялговская Н. М., Войткевич С. А. и др.//Ж. общ. хим. 1957. Т. 27. С. 1264.
70. Пржиялговская Н. М.,Лаврищева Л. Н., Мондодоев Г. Т. и др.//Там же. 1961. Т. 31. С. 2321.
71. Пржиялговская Н. М., Лаврищева Л. Н., Белов В. Н.//Там же. 1957. Т. 27. С. 1266.
72. Пржиялговская Н. М., Мондодоев Г. Т., Белов В. Н.//Там же. 1961. Т. 31. С. 3375.
73. Пржиялговская Н. М., Лаврищева Л. Н., Мондодоев Г. Т. и др.//Там же. 1963. Т. 33. С. 632.
74. Лаврищева Л. Н., Пржиялговская Н. М., Белов В. Н.//Там же. 1961. Т. 31. С. 2762.

75. Пржиялговская Н. М., Сидоренко Е. Н., Прудченко А. Т.//Ж. орг. хим. 1975. Т. 11. С. 382.
76. Смирнов В. А., Семченко В. Д., Семченко Д. Н. и др.//Ж. прикл. хим. 1967. Т. 40. С. 2345. Chem. Abstr., *68*, 63071 (1968).
77. Тушналобова В. А., Смирнов В. А., Семченко Д. П.//Там же. 1968. Т. 41, С. 275; Chem. Abstr., *68*, 110961 (1968).
78. R. W. Treharne and C. M. Cox, U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inf., A. D. 1968, A. D. 679597; Chem. Abstr., *70*, 99413 (1969).
79. G. Merling, Liebigs Ann. Chem., *278*, 20 (1894).
80. W. Wislicenus, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *27*, 357 (1894).
81. A. Jonas and H. von Pechmann, Liebigs. Ann. Chem., *262*, 277 (1891).
82. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., *55*, 355, 770 (1933).
83. O. Piloty and O. Ruff, Ber. Dtsch. Chem. Ges., *30*, 1656 (1897).
84. G. H. Lahib and P. Cordier, C. R. Acad. Sci., Ser. C., *241*, 1051 (1955).
85. H. Emde, Liebigs. Ann. Chem., *391*, 88 (1912).
86. Ger. Pat. 737,334 (1940); Chem. Abstr., *38*, 3666 (1944).
87. E. J. Corey and M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., *86*, 1639 (1964).
88. B. Lamm and B. Samuelsson, Acta Chem. Scand., *23*, 691 (1969); ibid., *24*, 561 (1970).
89. L. Horner and R. E. Schmitt, Phosphorus Sulfur, *13*, 301 (1982).
90. M. Julia, Belg. Pat. 818,336 (1974); Chem. Abstr., *83*, 27519 (1975).
91. T. Imoto ind T. Matsubara, J. Polym. Sci., *56*, S-5 (1962).
92. T. Imoto and T. Matsubara, J. Polym. Sci., Part A, *2*, 4573 (1964).
93. M. Modena, S. Carraro, and G. Corri, J. Polym. Sci., Part B, Polym, Lett., *4*, 613 (1966).
94. K. Shikata, Y. Miura, S. Nakao, and K. Azuma. Kogyo Kagaka Zasshi, *68*, 2266 (1955); Chem. Abstr., *64*, 15721 (1966).
95. M. Marek and L. Toman, Ger. Offen. 2,140,448 (1972); Chem. Abstr., *76*, 154480 (1972).

ГЛАВА 26. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ГЕНЕРИРУЕМЫЕ РЕАГЕНТЫ

Ж. Симоне

Электрохимические реакции обычно представляют собой гетерогенный перенос электрона через границу раздела катод — раствор или анод — раствор. Возможности их использования можно расширить, прибегая к непрямым реакциям, в которых удачно выбранные медиаторы (органические или неорганические) служат переносчиками электронов уже от границы раздела в глубь раствора и, таким образом, действуют как восстановители или окислители. Можно выделить и другой класс непрямых реакций, когда электрохимически генерированные реагенты не являются донорами или акцепторами электронов в гомогенной фазе; эти интермедиаты реагируют на поверхности раздела (возможно, в адсорбированном состоянии) или в растворе, но по таким механизмам, при которых перенос электрона, по-видимому, не играет основной роли. Реакции электрохимически генерированных нуклеофилов и электрофилов в растворе в общих чертах уже обсуждались в этой книге.

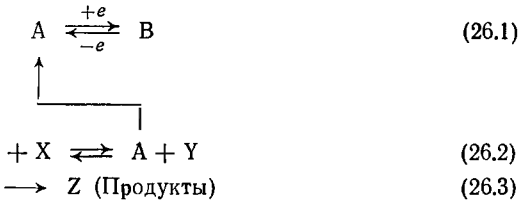
26.1. Медиаторы (непрямой обмен электронов)

26.1.1. Общие представления о каталитических процессах

Электрохимический метод позволяет проводить восстановление или окисление медиатора, который способен восстанавливать или окислять электрохимически менее активные органические вещества. Процесс регенерации медиатора должен протекать с хорошим выходом, причем непрямой обмен электрона (каталитический процесс) может происходить в растворе или на границе раздела. Полярографические «каталитические токи» хорошо известны, особенно в электрохимии неорганических соединений. Классическими примерами могут служить окисление ионов Fe^{2+} пероксидом водорода или гидроксиламином после восстановления ионов Fe^{3+} или же окисление Ti^{3+}, следующее за восстановлением Ti^{4+}.

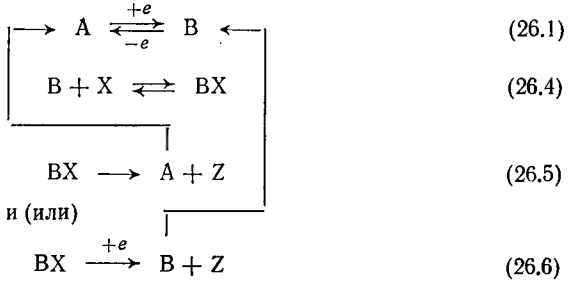
Однако сам термин «катализ» кажется несколько неконкретным. В электрохимии органических соединений следует различать два главных вида «катализа».

1) «*Окислительно-восстановительный (редокс) катализ*», когда пара A/B в гомогенной, так и в гетерогенной фазе просто выполняет роль переносчика электронов; между органическим веществом и катализатором не происходит образования продуктов присоединения (уравнения 26.1—26.3). Примером такого катализа может служить непрямое восстановление органических галогенидов электрохимически генерированными анион-радикалами специально подобранных углеводородов (см. разд. 26.1.3).



(26.1) (26.2) (26.3)

2) «*Химический катализ*», когда образуется продукт присоединения; разлагающийся до или после дополнительного переноса электрона с электрода или восстановителя (окислителя) в растворе, в результате чего регенерируется один компонент каталитической пары A/B (уравнения 26.1, 26.4—26.6). Хорошим примером может служить непрямое восстановление протонов кислот в присутствии пиридина.



(26.1) (26.4) (26.5) (26.6)

В обоих случаях катализ приводит к уменьшению перенапряжения реакции при данной плотности тока. Следует

ожидать, что для процессов, катализируемых редокс-системами, изменение распределения продуктов будет незначительным, в то время как в случае химического катализа различные пути образования и разложения аддукта (зависящие от природы катализатора) могут влиять на селективность.

В данной главе вниманию читателя предложены главным образом случаи чистого редокс-катализа органических веществ X (см. уравнения 26.2, 26.3; в процессе электролиза A регенерируется с высокими выходами). Каковы же условия, позволяющие наблюдать каталитические токи? Единственное термодинамическое требование состоит в том, чтобы стандартный потенциал E°_{AB} был ниже (в случае восстановления), чем стандартный потенциал E°_{XZ} (учитывая суммарную реакцию $X \rightarrow Z$). Эффективность катализа не всегда зависит от разности $E^\circ_{AB} - E_{1/2X}$ [2], так как на потенциал полуволны восстановления соединения X влияют замедленность реакции $X \rightleftarrows Y$ (на данном электроде) и(или) скорость последующих химических реакций. Предполагают, что катализ может протекать при соблюдении одного из следующих условий:

(*а*) $E^\circ_{XZ} > E^\circ_{XY} > E^\circ_{AB} > E_{1/2\,(X)}$ или (*б*) $E^\circ_{XZ} > E^\circ_{AB} > E_{1/2\,(X)} > E^\circ_{XY}$.

В случае редокс-катализа с точки зрения кинетики, по-видимому, более благоприятен случай (а), а не случай (б). Выполнение условий (а) способствует сдвигу равновесия (26.2) вправо, так как при непрямом восстановлении малых молекул или ионов перенос электрона приводит к сильному изменению сольватации. Тот же случай представляют объемистые биологические молекулы, когда затруднен перенос электрона с электрода на электрохимически активную группу. Однако восстановление молекул обычного размера с высокой степенью сопряжения, у которых изменение сольватации при переносе электрона пренебрежимо мало, более вероятно при выполнении условий (б). В этом случае равновесие (26.2) сдвинуто влево, если перенос электрона в растворе не связан с химической реакцией, которая иногда является скоростьопределяющей стадией. Иными словами, можно ожидать, что при заданной разности $E^\circ_{AB} - E_{1/2\,(X)}$ редокс-катализ более эффективен в случае (а). Эти соображения позволяют понять, почему в большинстве наблюдавшихся случаев редокс-катализа участвуют небольшие неорганические молекулы. Теория редокс-катализа позволяет вычислять такие термодинамические величины, как стандартный потенциал для крайне неустойчивых частиц (ароматические бромиды, хлориды и фториды [3]), а также определять время жизни ион-радикалов (вплоть до наносекунд) [4].

На практике многие препаративные реакции, протекающие при обычных плотностях тока, не подчиняются приведенным выше схемам из-за протекания побочных процессов. На работающем электроде может наблюдаться изменение поверхности,

и, следовательно, возможно изменение природы и перенапряжения основной электрохимической реакции. Например, в том случае, когда медиатором служит неорганический ион, в процессе электролиза происходит его осаждение на катоде или растравливание последнего. При использовании ртутных катодов нередко образуются амальгамы, также играющие роль восстановителей на границе раздела. Могут образовываться и другие типы электрохимически генерированных реагентов (не обязательно переносчиков электронов), поэтому трудно надежно объяснить распределение продуктов электролиза.

Непрямые электрохимические реакции можно осуществлять в одну стадию (главным образом, редокс-катализ с органическим медиатором) или в две стадии (химическая реакция осуществляется вне ячейки). В последнем случае не обязательно, чтобы процесс протекал в соответствии с уравнениями (26.1)—(26.3): соединение X может быть более электрохимически активным, чем «медиатор», который является химическим реагентом, легко регенерируемым электрохимическим путем. Очевидно, что осуществление непрямых реакций, во-первых, позволяет использовать дорогие реагенты в каталитических, а не в стехиометрических количествах, и, во-вторых, позволяет разрешить проблему охраны окружающей среды, связанную с необходимостью утилизации отработанных реагентов.

26.1.2. Неорганические медиаторы

Техника непрямого электролиза с использованием двустадийных процессов развилась главным образом в течение двух последних десятилетий. Неорганический медиатор, используемый в отдельном химическом реакторе в качестве окислителя или восстановителя, обычно регенерируется в электрохимической ячейке после отделения от органических продуктов (рис. 26.1). Система будет работать идеально в том случае, если поток электрохимически генерируемого медиатора из ячейки поступает в реактор непрерывно и постоянно с той же скоростью, что и раствор органических веществ. Примеры одностадийных и двустадийных электрохимических процессов, осуществляемых с помощью неорганических редокс-систем, приведены в табл. 26.1.

Непрямое восстановление ацетилена, в обычных условиях электрохимически неактивного, осуществимо с помощью элек-

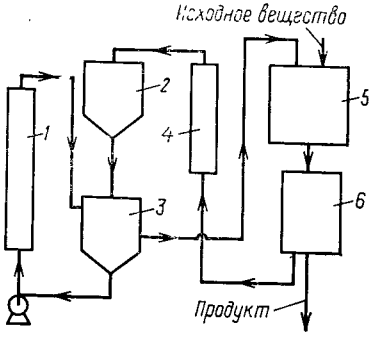


Рис. 26.1. Технологическая схема процесса непрямого электрохимического окисления с отдельным химическим реактором [5]:

1 — электролизер; *2* — емкость для отработанного окислителя; *3* — накопитель окислителя; *4* — скруббер; *5* — реактор; *6* — сепаратор

Таблица 26.1. Окисление и восстановление некоторых органических соединений с участием электрохимически генерированных неорганических медиаторов

Гетерогенная электрохимическая реакция	Редокс-потенциалы, В (отн. НВЭ)	Исходные вещества (продукты реакции)	Литература
Реакции окисления			
$Ce^{4+} + e \rightleftarrows Ce^{3+}$	1,44	Полиметилбензолы (карбоновые кислоты) [а]; антрацен (антрахинон) метилсульфонамид (сахарин)	[5—7]
$Mn^{3+} + e \rightleftarrows Mn^{2+}$	1,51	Толуол (бензальдегид)	[8, 9]
$Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^{+}$	1,25	Пропен (ацетон)	[10, 11]
$Pd^{2+} + 2e \rightleftarrows Pd$	0,83	Олефины [а] (карбонильные соединения; продукты деградации)	[10, 12]
$OsO_4 + 8H^+ + 8e \rightleftarrows \rightleftarrows Os + 4H_2O$	0,85	Ацетилен (щавелевая кислота); олефины (1,2-гликоли)	[10, 13]
$2AgO + H_2O + 2e \rightleftarrows \rightleftarrows Ag_2O + 2HO^-$	0,60	Алифатические амины (нитрилы) [б]	[10, 14]
$Hg^{2+} + 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	0,90	Пропен (акролеин)	[15]
$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^{+}$	0,16	Арены (гидроксиарены)	[16, 17]
Реакции восстановления			
$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	0,15	Нитробензол (аминофенол)	[18]
$Ti^{3+} + e \rightleftarrows Ti^{2+}$	—2,0	Гидроксиламины (амины)	[19, 20]
$Ti^{2+} + 2e \rightleftarrows Ti$	—1,63	Сульфоксиды (сульфиды)	
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	—0,41	Ацетилен (этилен)	[21]
		Ароматические и полиненасыщенные кетоны (пинаконы);	[22, 23]
		галогениды (углеводороды)	[24]

[а] Осуществляют преимущественно двустадийный процесс. [б] Перенос электрона происходит на поверхности анода, возможно, по электрокаталитическому механизму.

трохимически регенерируемого Cr^{2+} и приводит к образованию этилена [21] (уравнение 26.7).

$$HC{\equiv}CH + Cr^{2+} \xrightarrow{HCl} CH_2{=}CH_2 + Cr^{3+} \qquad (26.7)$$

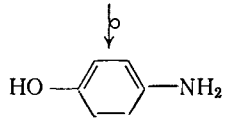
(катод)

В неводных растворах (ДМФА или ацетонитрил) электрохимически генерированные катионы Cr^{2+} могут реагировать с такими органическими субстратами, как ароматические кетоны или

полиароматические карбонильные соединения, с селективным образованием димеров [22, 23], с большим трудом получаемых прямым методом в той же системе растворитель — электролит. Образование пинаконов протекает в присутствии Mg^+ [25] и Ti^{2+} [26].

Смешанный электролиз солей олова (IV) с нитробензолом несколько отличается [18] от прямого восстановления, так как в данном случае интермедиат (фенилгидроксиламин) медленно восстанавливается на границе раздела при потенциалах ниже —0,2 В (уравнение 26.8). Поэтому идет гомогенное восстановление, основным продуктом которого является *n*-аминофенол. В условиях каталитической реакции значение катодного потенциала не столь важно, и так как ионы Sn^{4+} и нитробензол восстанавливаются одновременно на поверхности металла, то создается впечатление, что система является полукаталитической, причем только часть нитробензола восстанавливается в гомогенной фазе образовавшимися ионами

$$PhNO_2 \xrightarrow[-H_2O]{+4e+4H^+} PhNHOH \xrightarrow{+2e+2H^+} PhNH_2 \qquad (26.8)$$



Восстановление с использованием амальгам, полученных химическим путем, описано в гл. 25. Аналогично амальгамы, полученные электрохимическим путем, можно использовать *in situ* как эффективные восстановители. В качестве иона щелочного металла предпочтительнее выбрать K^+, так как его амальгама образуется при невысоком потенциале (—2 В; отн. нас. КЭ) и способна [27] восстанавливать соединения различных классов; при этом протекают необратимые реакции, например разрыв связи углерод—гетероатом (уравнения 26.9—26.11).

$$K^+ \underset{}{\overset{+e(Hg)}{\rightleftarrows}} KHg \qquad (26.9)$$

$$RX + KHg \rightleftarrows K^+ + [RX]^{-\bullet} \qquad (26.10)$$

(граница раздела фаз)

$$[RX]^{-\bullet} \xrightarrow[-X^-]{\text{быстро}} R^{\bullet} \xrightarrow{+e} \text{Продукты} \qquad (26.11)$$

Примером непрямых реакций такого рода является восстановление сульфонов, бензиловых спиртов или ацетатов. Разрыв связи в них происходит с высоким выходом по току. Чтобы избежать низких выходов по току из-за диффузии амальгамы в глубь ртутного катода, следует применять тонкие ртутные катоды (например, ртуть/амальгамированная медь/медь), которые дают наилучшие результаты.

Таблица 26.2. Окисление нафталина электрохимически генерированным ионом Ce^{4+} [30]

Плотность тока, А/м²	Распределение продуктов реакции, %			Суммарный выход по току, %
	нафталин	нафтохинон	фталевый ангидрид	
6	45	46	5	58
20	70	20	3	26
50	82	9	4	8
100	84	5	5	3

Заряженный графит, т. е. катодно восстановленный, например, в неводных средах в присутствии солей тетраалкиламмония в инертной атмосфере также может действовать как эффективный донор электронов [28]. При контакте такого графита с флуореноном легко образуется анион-радикал, обнаруживаемый методом спектроскопии ЭПР. Заряженный графит можно использовать для восстановления в тех случаях, когда нежелательно присутствие противоионов щелочного металла, или же в растворителях, непригодных для электролиза. Именно такой восстановитель использовали как инициатор анионной полимеризации [29].

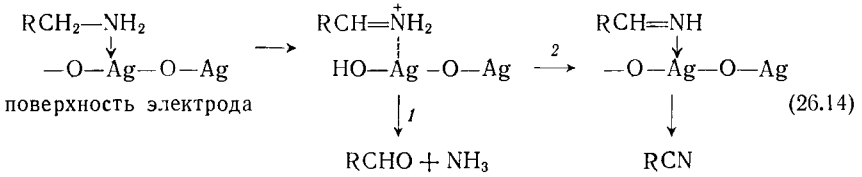
Примером мягкого окисления ионами Ce^{4+} может служить образование нафтохинона [5] из нафталина в разбавленной серной кислоте (табл. 26.2). Этот процесс (осуществленный как полунепрерывный) сильно зависит от плотности тока. Наилучшие выходы нафтохинона были получены только при низкой плотности тока.

Другие реакции мягкого окисления (окисление толуола до бензальдегида [8], антрацена до антрахинона [6]) могут быть осуществлены также с помощью ионов V^{3+} и Mn^{3+} (уравнения 26.12, 26.13). При использовании Mn^{3+} в случае одностадийного процесса наблюдалось быстрое уменьшение выхода по току, чтобы избежать этого, применяли разделение процессов и внешнюю регенерацию Mn^{3+}. Окисление некоторых замещенных бензолов в неводных растворах было осуществлено анодно генерированными катионами, причем вероятной первичной стадией окисления является гомогенный перенос электрона, на что указывает состав продуктов реакции [31].

$$ArH + Mn^{3+} \underset{\text{анод}}{\rightleftharpoons} [ArH]^{+\bullet} + MnO_2 \qquad (26.12)$$

$$[ArH]^{+\bullet} \xrightarrow{-H^+ \text{ (быстро)},\ -e;\ +Nu} ArNu \qquad (26.13)$$

Окисление фурфурола до β-формилакриловой кислоты на аноде из PbO_2 значительно улучшается (по селективности и выходу по току) при использовании таких переносчиков, как $K_2Cr_2O_7$ и (или) V_2O_3 в 1 н. H_2SO_4. Присутствие $MnSO_4$, наоборот, резко замедляет окисление [32]. Непрямое окисление олефинов при помощи палладия(II) или осмия(VIII) приводит к соответсвующим карбонильным соединениям [10, 12, 15] или к гликолям [10]. Использование серебряного анода (покрытого AgO) позволяет осуществить гетерогенное электрокаталитическое окисление аминов до нитрилов [14] (уравнение 26.14).



(26.14)

1 — удаление с поверхности электрода; *2* — повторное образование комплекса с материалом электрода.

Осуществлено окисление метанола и муравьиной кислоты парой Os^{8+}/Os^{5+} [33], замещенных пиразолонов (амидопиринов) и анилинов ионом $[Fe(CN)_6]^{3+}$ [34] и аминов ионом Cu^{3+} [35]. Электрохимически генерированный V^{2+} [36] можно использовать для восстановления активированных двойных связей. Описана [37] реакция аддитивной димеризации бутадиена с гидроксиламином в присутствии пары Ti^{4+}/Ti^{3+}. В этом случае смешанный электролиз приводит к образованию диаминооктадиена с приемлемыми выходами. Периодат-ионы служат подходящими медиаторами [38, 39] при каталитическом окислении крахмала и некоторых диолов.

Ион иодония I^+, образующийся при анодном окислении иода, может действовать как эффективный окислитель спиртов до соответствующих альдегидов [40]. Предполагают [41], что анодный разрыв связи углерод—иод в ряду алкилиодидов также катализируется иодом.

Непрямое и полное окисление метанола и формальдегида (уравнение 26.15) может также найти применение в технологии топливных элементов. Следует подчеркнуть, что в примере, приведенном в работе [42], каталитический процесс протекает только на поверхности электрода, так как ион Mo^{6+} не реагирует с формальдегидом в объеме раствора.

$$(Mo^{6+})_{адс} + HCHO \xrightarrow{H_2SO_4} (Mo^{5+})_{адс} + CO_2 + H_2O \qquad (26.15)$$

Pt-черень

$-e$

Неорганические катионы, образующие комплексы с органическими лигандами, также могут быть использованы для непрямого восстановления [43]. Например, было показано, что некоторые электрохимически генерированные квадратные плоские комплексы никеля(I) [44] и комплексы кобальта с 2,2′-бипиридилом [45] проявляют каталитическое действие при восстановлении органических галогенидов.

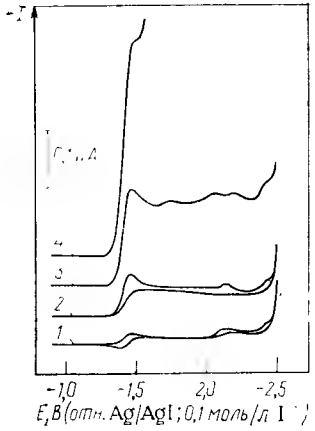


Рис. 26.2. (А) Циклические вольтамперограммы антрацена (0,34 ммоль/л) в ДМФА на фоне 0,1 *М* Bu_4NI при концентрации бензилхлорида (в моль/л), равной 0 (*1*), $7{,}3\cdot10^{-4}$ (*2*) и $3{,}7\cdot10^{-3}$ (*3*)

Скорость развертки 10 мВ/с

26.1.3. Органические медиаторы

Увеличение полярографических токов органического деполяризатора в результате его регенерации путем обмена электронами с веществами, находящимися в растворе, было детально изучено лишь в течение последних лет. Одним из первых примеров органического катализа этого типа служит непрямое восстановление *трет*-бутилхлорида электрохимически генерированным анион-радикалом нафталина в неводном растворе [46]. В настоящее время известно довольно большое число таких работ [1, 2, 30, 45, 47—62], причем в ряде случаев для каталитических процессов, протекающих по *EC*- и *ECE*-механизмам, дан теоретический анализ проблемы [1, 2].

Классическим примером редокс-катализа является непрямой разрыв связи углерод—галоген (уравнения 26.16—26.25; А — органический катализатор; RX — органическое вещество, в котором после переноса одного электрона возможен разрыв связи; SH — растворитель).

$$A + e \rightleftarrows A^{-\bullet} \qquad (26.16)$$

$$A^{-\bullet} + RX \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} A + RX^{-\bullet} \qquad (26.17)$$

$$RX^{-\bullet} \xrightarrow{k_3} R\bullet + X^- \qquad (26.18)$$

$$R\bullet + A^{-\bullet} \xrightarrow{k_4} R^- + A \qquad (26.19)$$

$$R\bullet + e \longrightarrow R^- \qquad (26.20)$$

$$R\bullet + RX^{-\bullet} \longrightarrow R^- + RX \qquad (26.21)$$

$$R\bullet + R\bullet \longrightarrow R{-}R \qquad (26.22)$$

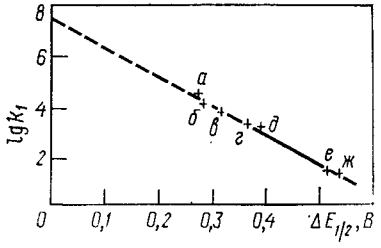
$$R\bullet + HS \longrightarrow RH + S\bullet \qquad (26.23)$$

$$S\bullet + A^{-\bullet} \longrightarrow S^- + A \qquad (26.24)$$

$$RX^{-\bullet} + S\bullet \longrightarrow RX + S^- \qquad (26.25)$$

Этот механизм отвечает случаю редокс-катализа, для которого предполагают, что катализатор А не расходуется и, следовательно, полностью регенерируется в ходе непрямой электрохимической реакции. Именно так протекает, по-видимому, непрямое восстановление бензилхлорида анион-радикалом антрацена (рис. 26.2). В этом случае наблюдается непрерывное возрастание катодного тока (по крайней мере, при умеренных концентрациях галогенида RX). При больших значениях k_3 (реакция разрыва связи является движущей силой катализа) скорость процесса определяется реакцией обмена электрона (см. уравнения 26.16), а константа k_1 будет зависеть от разности потенциалов ΔE^0 двух редокс-пар $A/A^{-\bullet}$ и $RX/RX^{-\bullet}$. Потенциал последней пары обычными электрохимическими методами установить трудно; гораздо проще проанализировать эффективность катализа как функцию разности потенциалов полуволн $\Delta E_{1/2}$, хотя $E_{1/2}$(RX) (для процесса *ECE*) несколько менее отрицателен, чем стандартный потенциал процесса переноса первого электрона. На рис. 26.3 и 26.4 приведены зависимости $\lg k_1$ от $\Delta E_{1/2}$ и ΔE°, чтобы проиллюстрировать непрямое восстановление хлорбензола с использованием катализаторов, которыми могут быть помимо ароматических углеводородов гетероциклические соединения и т. п. Значения k_1 на рис. 26.3 рассчитаны [47] по методу Коутецкого [63], а на рис. 26.4 — исходя из более корректного приближения, учитывающего, в частности, теорию Хаша — Маркуса о внешнесферном гомогенном и гетерогенном переносе электрона [1, 2, 58].

Приближение Коутецкого [47] применимо, по-видимому, лишь в случае самых слабых каталитических эффектов (большие значения $\Delta E_{1/2}$). Для меньших значений $\Delta E_{1/2}$ перенос электрона в растворе уже не контролируется диффузией. Считают, что нелинейное возрастание $\lg k_1$ обусловлено активационным контролем переноса электрона в растворе. Анализ результатов



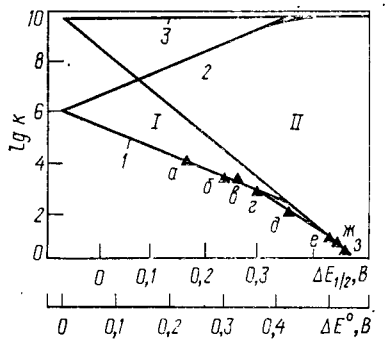


Рис. 26.3. Зависимость констант скорости окисления хлорбензолом анион-радикалов от $\Delta E_{1/2}$ [47]:

а — бифенил; *б* — 1-метилнафталин; *в* — нафталин; *г* — 2-метилфенантрен; *д* — фенантрен; *е* — *п*-терфенил; *ж* — бензоинтрил

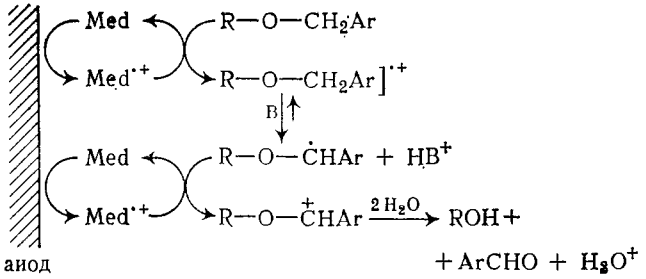
Рис. 26.4. Зависимость констант скорости гомогенного обмена электрона k_1 (*1*), k_2 (*2*) и $k_{диф}$ (*3*) между хлорбензолом и редокс-катализаторами от $\Delta E_{1/2}$ и ΔE° [2,58]:

а — бифенил; *б* — нафталин; *в* — дибензотиофен; *г* — фенантрен; *д* — *п*-толунитрил; *е* — *м*-толунитрил; *ж* — *п*-терфенил; *з* — бензонитрил. *I* — область активационного контроля; *II* — область диффузионного контроля

позволил непрямым методом определить стандартный потенциал пары $RX/RX^{-\bullet}$. Для пары хлорбензол/хлорбензол$^{-\bullet}$ в условиях, когда соответствующие вольтамперные зависимости четко выражены, стандартный потенциал оказывается на 66 мВ отрицательнее потенциала полуволны. Метод непрямого восстановления дает также возможность определения константы скорости разрыва связи. Так, найденное значение этой константы для хлорбензола в ДМФА при комнатной температуре составляет $\approx 10^7$ с$^{-1}$ [58]. В настоящее время точное значение констант k_1 или k_3 (скоростьопределяющая стадия) легко определить методом циклической вольтамперометрии [64] или же любыми другими стационарными электрохимическими методами [65] даже при наличии осложняющих факторов или быстрых гомогенных процессов.

Другие типы соединений RX также подвергаются редокс-катализу. Кроме органических галогенидов (X = I, Br или Cl), реакциям непрямого восстановления с разрывом связи могут подвергаться, например сульфоны, ацетаты, простые эфиры, спирты и сульфиды. Обычно к такого рода катализу склонны органические соединения, которые восстанавливаются или окисляются в соответствии с механизмом *ECE* или *EC* (при достаточно быстрой химической стадии). К реакциям такого типа относятся следующие процессы: а) непрямое восстановление активированных олефинов [30] (антрацен в присутствии акрилонитрила); вслед за переносом электрона в растворе протекает быстрая реакция димеризации или полимеризации; б) непрямое восстановление с раскрытием некоторых напряженных циклов, таких, как эпоксиды [66], метиленциклопропаны [67]; в) непрямое гидрирование; за переносом электрона в растворе следует реакция протонирования остаточной водой (принимают, что $A^{-\bullet}$ индифферентен к присутствию донора протона); примерами могут служить непрямое восстановление тиофена [58], а также конъюгированных диенов и триенов [68]; г) непрямое восстановительное разложение катионов тетраалкиламмония [49, 69, 70] и триалкилсульфония [69]; д) непрямое окислительное декарбоксилирование карбоксилатов [57] в присутствии трис(*n*-бромфенил)амина. Катион-радикал этого медиатора депротонируется медленно, поэтому предположили [71] существование других видов каталитического окисления: перенос электрона в растворе с последующей быстрой химической реакцией депротонирования, которая значительно ускоряется в присутствии основания, например 2,6-лутидина.

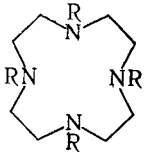
При окислительном дебензилировании некоторых бензиловых эфиров в этих условиях происходит разрыв связи с образованием спиртов с хорошими и очень хорошими выходами (уравнение 26.26). При таком варианте снятия защитных группировок не затрагиваются двойные связи в отличие от более известного процесса восстановительного дебензилирования [72].



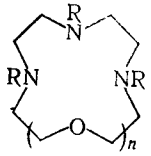
(26.26)

Ar = $CH_2C_6H_4OMe$-*n*; Med = $N(C_6H_4Br$-*n*$)_3$

Дитиоацетали, катион-радикалы которых фрагментируют (расщепление связи C—S) или же быстро реагируют с нуклеофилами, окислялись [73, 74] непрямым путем до кетонов. Метод эффективен для анодого снятия защитных групп карбонильных соединений.



(1)



(2) *n* = 1–3

При использовании ртутного катода система апротонный растворитель — соль щелочного металла может оказаться неподходящей, так как многие органические вещества общей формулы RX подвергаются катодному разрыву связи при потенциале, более отрицательном, чем потенциал образования амальгамы щелочного металла; в некоторых случаях необходимо использование соли лития в качестве электролита (например, чтобы избежать возможности расщепления по Гофману тетраалкиламмония из-за электрохимического генерирования оснований в процессе электролиза). Так, из соответствующих *n*-толуолсульфонамидов в ДМФА был осуществлен катодный синтез некоторых аза- и азаоксасоединений (1; R = H) и (2; R = H) [75]. Было показано, что в качестве медиаторов пригодны пирен, стильбен или антрацен.

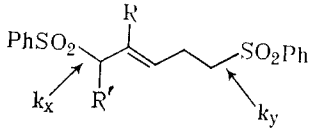
При удачном выборе медиаторов в некоторых случаях селективность выше, чем селективность, полученная на рабочих электродах большой поверхности. Изучено [59] восстановление некоторых соединений типа YRX (уравнения 26.16, 26.27—26.29), у которых разница потенциалов пиков, соответствующих отщеплению групп X и Y, относительно мала ($\approx$150 мВ). В этом случае в обычной лабораторной ячейке трудно достигнуть высокой селективности процесса отрыва более активированной группы. Для достижения лучшей селективности соединение A выбирается так, чтобы произведение $K_X \cdot k_X$ было достаточно

большим, в то время как произведение $K_Y \cdot k_Y$ было незначительным. Так, при восстановлении дисульфонов (3) в присутствии антрацена первой отщепляется аллильная сульфонильная группа, причем синее окрашивание, обусловленное образованием радикала A·, появляется при расходе электричества 2 F/моль, свидетельствуя тем самым, что обмен электрона со второй сульфонильной группой происходит гораздо медленнее. Этот факт согласуется с другими экспериментальными данными.

$$A^{-\cdot} + YRX \underset{}{\overset{K_X\,(K_Y)}{\rightleftharpoons}} A + [YRX]^{-\cdot}\,([XRY]^{-\cdot}) \qquad (26.27)$$

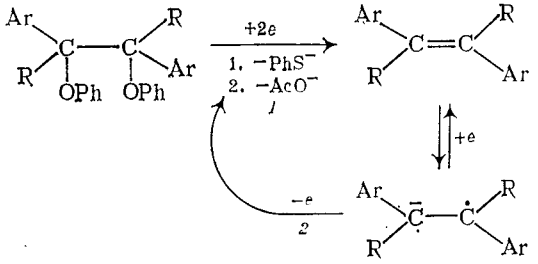
$$[YRX]^{-\cdot} \xrightarrow{k_X\,(k_Y)} YR\cdot + X^-\,(XR\cdot + Y^-) \qquad (26.28)$$

$$A^{-\cdot} + YR\cdot\,(XR\cdot) \xrightarrow{\text{быстро}} A + YR^-\,(XR^-) \qquad (26.29)$$



(3)

Имеются также примеры автокаталитических катодных процессов, где за первой двухэлектронной реакцией (главным образом, реакцией разрыва связи) следует быстрое элиминирование, приводящее к образованию ненасыщенного соединения, которое восстанавливается легче, чем сам субстрат. Примером может служить восстановление α,α'-дизамещенных 1,2-дифенилэтанов [60] (уравнение 26.30) или аналогичных эпоксидов [66] в неводных средах. Такие автокаталитические редокс-реакции в случае достаточно быстрого переноса электрона в растворе можно обнаружить с помощью вольтамперометрии (аномально большое изменение потенциала пика субстрата при изменении $\lg v$, где v — скорость развертки) и хронопотенциометрии («неожиданный» максимум на кривых $E - t$). При тщательном изучении стереохимии процесса элиминирования (на который, возможно, влияет физическая природа границы раздела) необходимо принимать во внимание возможность протекания сопут-



(26.30)

1–на границе раздела фаз в начале электролиза;
2–в гомогенной фазе для $t \gg 0$

ствующей гомогенной реакции. Знание редокс-потенциала олефина может дать полезную информацию о реакционном центре процесса элиминирования.

26.1.4. Другие медиаторы

Описаны [30, 66] реакции переноса электронов в растворе с участием дианионов A^{2-} (их время жизни возрастает, если протоносодержащие загрязнения удалить из раствора суспензией высоко активированного Al_2O_3 [76] (уравнения 26.31—26.33). Когда перенос электрона с помощью $A^{-\cdot}$ происходит слишком медленно, каталитический ток мог бы наблюдаться только на второй ступени [30], если соответствующие потенциалы восстановления $E_{A^{-\cdot}}$ и E_{RX} не слишком отличаются друг от друга, что совместимо с высокой скоростью переноса электрона.

$$A \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} A^{-\cdot} \rightleftharpoons A^{2-} \qquad (26.31)$$

$$A^{2-} + RX \rightleftharpoons A^{-\cdot} + RX^{-\cdot} \qquad (26.32)$$

$$RX^{-\cdot} \xrightarrow{\text{быстро}} \text{Продукты} \qquad (26.33$$

Так, 1,4-дихлорбензол каталитически восстанавливается [30] дианионом перилена; тетрафенилэпоксиэтан раскрывается [73] путем гомогенного переноса электрона от анион-радикала нафталина или дианиона пирена. Обратимое восстановление некоторых органических анионов, приводящее к образованию дианион-радикалов, может индуцировать перенос электрона на органические галогениды, сульфоны или катионы четвертичного аммония [77]. Электрохимически генерированные анионы также могут играть роль переносчиков электронов [78].

Модифицированные электроды [79—83] с закрепленными на них редокс-системами могут обладать потенциальной каталитической активностью; так, описано каталитическое окисление аскорбиновой кислоты на окисленной поверхности графитового электрода [81]. Пленка из редокс-полимера должна иметь определенную толщину для того, чтобы ее каталитическая активность была сопоставима со скоростью гомогенного катализа [79].

26.1.5. Каталитические редокс-процессы, сопровождающиеся побочными реакциями

До сих пор были рассмотрены только такие случаи редокс-катализа, в которых медиатор регенерируется с высоким выходом после переноса электрона в растворе. Однако очень часто процесс осложняется более или менее быстрыми побочными реакциями, приводящими к уменьшению концентрации медиатора. В этом случае скорость переноса электрона в растворе постепенно уменьшается с увеличением концентрации органического субстрата и наблюдается стремление каталитического

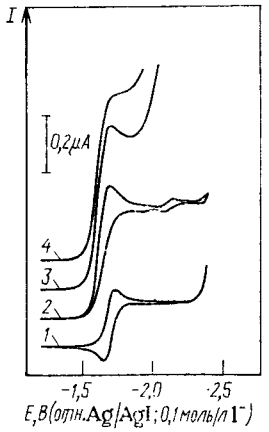


Рис. 26.5. Циклические вольтамперограммы 3-метилизохинолина (5,8 ммоль/л) в ДМФА, содержащем Bu_4NI (0,1 моль/л) при концентрации бутилбромида (в моль/л), равной 0 (*1*), $8\cdot10^{-3}$ (*2*), $3{,}2\cdot10^{-2}$ (*3*) и $6{,}4\cdot10^{-2}$ (*4*)

Скорость развертки 10 мВ/с

тока к пределу. Типичным примером [30, 52] служит непрямое восстановление алкилгалогенидов RX с помощью органических медиаторов (рис. 26.5). Для данной концентрации RX предельный ток, по-видимому, зависит от природы группы R; каталитический эффект уменьшается в ряду: *н*-алкил > *втор*-алкил > *трет*-алкил; наибольший эффект экспериментально найден для *трет*-ВиХ.

Анализ распределения продуктов после электролиза смеси А с различными RX после пропускания определенного количества электричества, например $2F$/моль (из расчета на концентрацию углеводорода А) показал, что происходит восстановительное алкилирование углеводорода. Наибольшие выходы получены в случае *трет*-ВиХ (70—80 %); эффективность *н*-ВиХ значительно ниже (выход продуктов алкилирования 10—20 %).

Многочисленные реакции алкилирования, осуществленные путем электролиза смесей в апротонных растворителях в присутствии органических галогенидов, описаны в обзоре [53]. Описаны [30, 49—52] также новые возможности применения такого смешанного электролиза, в частности, представляющие интерес для органического синтеза.

Большинство реакций алкилирования можно объяснить, исходя из сочетания радикалов, следующего за гомогенным переносом электрона (уравнения 26.16, 26.34, 26.35).

$$RX^{-\bullet} \longrightarrow R\bullet + X^- \qquad (26.34)$$

$$A^{-\bullet} + R\bullet \longrightarrow AR^- \xrightarrow[RX]{H^+} \begin{matrix} ARH \\ AR_2 \end{matrix} \qquad (26.35)$$

Согласно экспериментальным данным, относительная степень диалкилирования зависит от электрофильности RX (и нуклеофильности AR^-), если первичной реакцией является относительно быстрый перенос электрона в растворе ($\Delta E < 0{,}5$ В); распределение продуктов можно удовлетворительно объяснить и другими механизмами реакции. Так, возможно образование аддукта из алкильного радикала и медиатора; дальнейшее восстановление полученного аддукта AR• может происходить путем переноса электрона или путем отрыва атома водорода от растворителя. Другая возможность заключается в том, что медиатор (анион-радикал или дианион) действует как нуклеофил,

Таблица 26.3. Примеры каталитических редокс-систем с последующими реакциями алкилирования

Органический медиатор	Алкилирующий агент	Тип реакции	Продукт реакции (выход, %)	Примечания	Литература
Флуоренон	MeCl [а]	Диалкилирование	9-Метил-9-метокси-флуорен (95)	Обычная реакция активированных кетонов	[87]
Антрацен	$Cl(CH_2)_3Br$	Циклизация	1,2-Циклопентено-1,2-дигидроантрацен (41)	В ДМФА, *н*-Bu_4NI (0,1 моль/л)	[53]
Пирен	*трет*-BuCl	Специфическое моноалкилирование	1-*трет*-бутилпирен (52)	Первоначально образуется дигидропроизводное, окисляющееся в процессе обработки реакционной смеси; аналогичная реакция протекает с хинолином (выход 35 %)	[88]
Антрахинон; α-дикетон	MeCl [а]	*о, о*-Диалкилирование	Диметоксиантрацен (80); *цис*- и *транс*-диметоксиэтилен	В случае кетонов существует конкуренция между C- и O-алкилированием	[89]
Активированные олефины	*трет*-BuCl *трет*-BuBr	Моноалкилирование	Смесь продуктов алкилирования	Конкурируют реакции алкилирования и димеризации	[90]
Нафталин	*трет*-$BuNMe_3^+$ [б]	Моноалкилирование	Смесь *трет*-бутилтетрагидронафталинов (80)	При использовании Bu_4N^+ выходы низки (<1 %)	[49, 69]
Ароматические углеводороды	$^+SR_3$	Алкилирование	Моно-*трет*-бутилнафтилен и -бензофенон [в]	Обычная реакция для R_3S^+; не идет с R_4P^+	[69]

[а] Насыщенный раствор. [б] Эта же соль служит электролитом. [в] При использовании в качестве алкилирующего агента $BuMe_2S^+$.

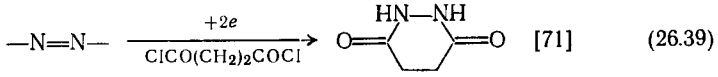
на что указывает частичное обращение конфигурации [84] после проведения реакции с некоторыми оптически активными соединениями типа *втор*-RX в условиях, подобных или идентичных условиям электролиза. Некоторые реакции алкилирования, происходящие при переносе электрона в растворе, приведены в табл. 26.3. Следует упомянуть, что реакция электрохимически генерированного анион-радикала с диоксидом углерода (по крайней мере, в определенных случаях) протекает как реакция сочетания радикалов [53] (уравнения 26.36—26.38). Предложено [53, 85, 86] проводить *N*-функционализацию азинов и диазинов при помощи CO_2.

$$A^{-\bullet} + CO_2 \longrightarrow A + CO_2^{-\bullet} \qquad (26.36)$$

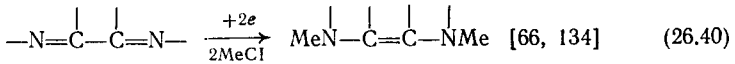
$$2CO_2^{-\bullet} \longrightarrow \text{Оксалат-ион} + \text{Другие продукты} \qquad (26.37)$$

$$A^{-\bullet} + CO_2^{-\bullet} \longrightarrow ACO_2^{2-} \xrightarrow{CO_2} A(CO_2)_2^{2-} \qquad (26.38)$$

В общем случае восстановление медиатора (весь процесс двухэлектронный) может быть представлено как электрохимический синтез нуклеофилов. Несколько примеров восстановительного алкилирования и ацилирования (в которых не доказан первичный обмен электронами в растворе или же он считается невероятным) приведены ниже (уравнения 26.39, 26.40).



[71] (26.39)



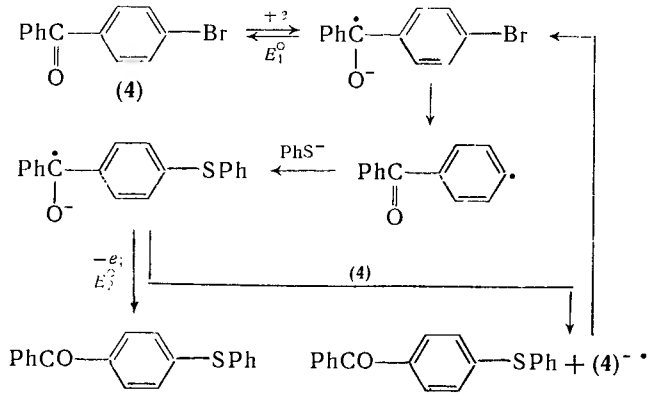
[66, 134] (26.40)

26.1.6. Роль электрона (процессы типа $\overrightarrow{E}\overleftarrow{C}\overleftarrow{E}$) *

В некоторых случаях реакции нуклеофильного замещения могут осуществляться в ходе цепной реакции [91, 92], соответствующей одноэлектронному переносу в растворе. Начальная стадия представляет собой перенос электрона между «нуклеофилом» (в данном случае восстановитель) и «электрофилом». Такие реакции, при которых органические анионы рассматриваются как доноры электронов, могут быть достаточно общими. В определенных условиях реакции этого типа могут инициироваться электрохимически [43]. Механизм катодного восстановления соединений ArX, например *п*-бромбензофенона (**4**), в присутствии нуклеофилов, например тиофенолят-иона, рассмотрен в работе [93] (уравнение 26.41).

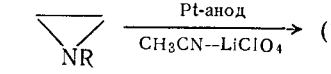
Аналогично некоторые другие реакции нуклеофильного замещения ароматических соединений (например, замещение фтора в ароматических соединениях на ацетоксигруппу [94]) могут инициироваться окислительным переносом электрона (реакции типа $S_{ON}2$).

* Далее в этом разделе для таких процессов использовано обозначение *ECE*. — *Прим. ред.*



(26.41)

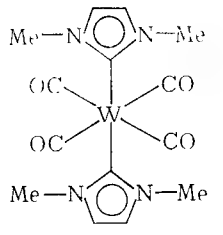
Помимо реакции замещения на катоде или аноде могут протекать каталитические цепные реакции переноса электронов; найдено, что процессы *ECE* протекают на аноде в случае эпоксидов [95], а также в случае электротетрамеризации бензилазиридина [96] (уравнение 26.42). Использование *ECE* процесса позволяет избежать «нормальных» анодных реакций (с одной стороны, возможно нуклеофильное взаимодействие с катион-радикалом эпоксидного кольца, приводящее к образованию кетонов, а с другой — возможно окисление аминов в соли аммония).



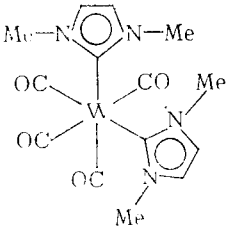
(26.42)

R = CH_2Ph (70 %)

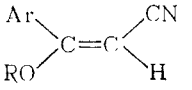
Можно назвать другие эффективные процессы *ECE*, например в случае *цис-транс*-изомерии, когда стандартные потенциалы обоих изомеров достаточно отличаются друг от друга ($\Delta E^\circ \geqslant \geqslant 0{,}1$ В), а менее электрохимически активный изомер более устойчив. К ним относятся анодное окисление некоторых дикарбеновых комплексов карбонилов металлов (**5**) и (**6**) (уравнение 26.43; наиболее устойчив *цис*-изомер) или восстановление еноловых эфиров (**7**) [98], у которых (*Z*)-форма менее стабильна и восстанавливается легче, чем (*E*)-форма ($\Delta E^\circ \approx 0{,}2$ В), а также превращения, изображенные уравнениями (26.44—26.48) [99—105].



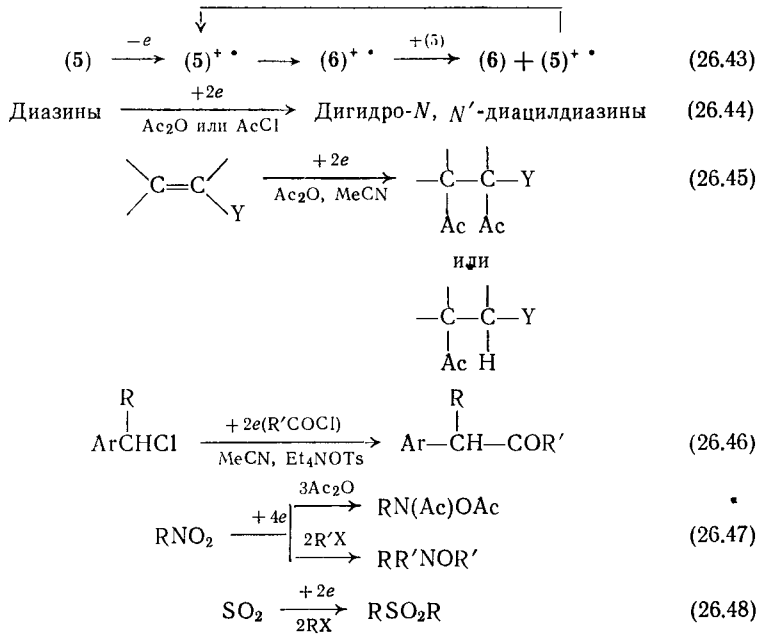
(5) *транс*



(6) *цис*



(7)



(26.43)

(26.44)

(26.45)

(26.46)

(26.47)

(26.48)

26.2. Надпероксид-ион-радикал

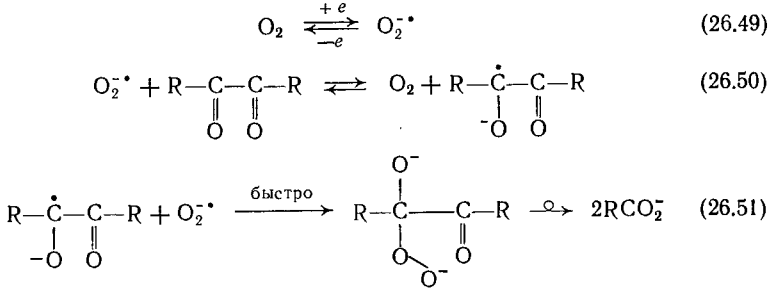
Электрохимическим методом можно получать неорганические интермедиаты, трудно доступные с помощью обычных химических методов. Интересный пример представляет собой катодное восстановление кислорода в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО, MeCN), приводящее к образованию надпероксид-ион-радикала (первоначально названного супероксид-ионом). В отсутствие эффективных протонирующих реагентов кислород образует обратимую систему при —0,85 В (отн. нас. КЭ) на обычно применяемых электродах (Hg, Au, Pt, графит или стеклоуглерод) в присутствии солей тетраалкиламмония [106—108]. В качестве электролита нельзя использовать соли щелочных металлов, так как диоксиды щелочных металлов, особенно LiO_2, почти нерастворимы, что приводит к сильному ингибированию процессов на поверхности катода [68, 107, 109]. Достаточно большой период полураспада ион-радикала $O_2^{-\bullet}$ (около 40 мин при комнатной температуре) [110, 111] позволяет реакциям (даже умеренно медленным) протекать *in situ* в катодном пространстве при непрерывном генерировании этого реагента; единственным ограничением является довольно низкая растворимость кислорода в выбранных растворителях.

Надпероксид-ион-радикал может действовать как нуклеофил или как донор электронов; его протонированная форма O_2H является очень сильным окислителем. Следовательно, химические свойства этого ион-радикала будут зависеть главным образом от pH или от наличия протонов в растворе (или от кислотности органического субстрата).

Применение в органической химии $O_2^{-\bullet}$ и его солей с щелочными металлами, растворимость которых можно повысить, используя удачно выбранные лиганды, например краун-эфиры [112—114], описано в обзорах [112, 113].

Электрохимически генерированный $O_2^{-\bullet}$ реагирует как умеренно сильный нуклеофил [110, 115, 116]. Хорошо известна его реакция с алкилгалогенидами, приводящая к диалкилпероксидам; описаны также его реакции с акцепторами Михаэля [110, 114], например эпоксидирование циклогексенона-3 (выход 30 %). Двойные связи с более высокой плотностью электронов не реагируют в условиях образования этого ион-радикала. В случае халконов [114] и бензилиденацетонов [117] происходит окислительное расщепление связей C=C с образованием карбоновых кислот. Ион-радикал $O_2^{-\bullet}$ может реагировать с некоторыми активированными ароматическими галогенидами, образуя соответствующие фенолы (реакция замещения типа $S_{RN}1$) [118, 119].

Образование карбоновых кислот происходит также при катодном восстановлении α-дикетонов в присутствии кислорода [120] (уравнения 26.49—26.51). Установлено, что реакционная способность дикетонов по отношению к надпероксид-ион-радикалу зависит от соответствующих стандартных потенциалов; предложен механизм реакции, учитывающий быстрый перенос электрона в растворе с последующей быстрой реакцией сочетания радикалов. Более высокие выходы реакции окислительного расщепления наблюдались в том случае, когда оба анион-радикала образовались одновременно, т. е. когда потенциал рабочего электрода достаточно отрицателен, чтобы могло протекать быстрое восстановление дикетонов.



(26.49)

(26.50)

(26.51)

Исходя из вышесказанного, следует подчеркнуть, что присутствие кислорода в растворах, подвергаемых электролизу, может не только явиться причиной значительных расхождений в кулонометрических измерениях, но и оказывать влияние на

состав продуктов. Такие помехи, возможно, встречаются довольно часто даже в присутствии следов кислорода; примером может служить каталитическое восстановление $O_2^{-\bullet}$ при восстановлении полиароматических углеводородов [117].

Под действием $O_2^{\bullet -}$ протекает каталитическое [121] разложение пероксида водорода в соответствии с реакцией Габера и Вайса [122]. Эта реакция (похожая на реакцию Фентона) позволяет провести *in situ* гидроксилирование с помощью гидроксильных радикалов, которые, как известно, являются весьма реакционноспособными окислителями (уравнения 26.49, 26.52, 26.53). Такого рода реакции могут инициироваться с помощью неорганического медиатора (Cu^+/Cu^{2+}) [123].

$$O_2^{-\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow \dot{O}H + {}^{-}OH + O_2 \qquad (26.52)$$

$$\dot{O}H \xrightarrow{ArH} ArOH \qquad (26.53)$$

В присутствии молекул, обладающих сравнительно легко подвижными протонами, $O_2^{-\bullet}$ (генерированный в апротонном растворе) может действовать как сильный окислитель [124]. Описано [125] окисление нитротолуолов до соответствующих карбоновых кислот.

26.3. Галоген

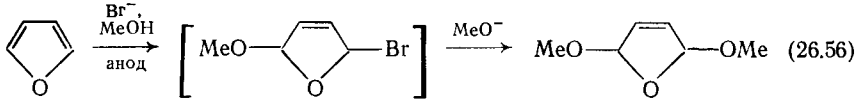
При анодном окислении в растворе, содержащем потенциальные хлорирующие реагенты, возможны реакции присоединения или замещения. Многие реакции замещения рассмотрены в гл. 23. Ниже обсуждаются присоединения электрохимически генерированного галогена, а также реакции с его участием в качестве окислителя.

В большинстве рассматриваемых ниже электрохимических реакций первичной стадией является анодное окисление галогенид-иона с образованием галогена, который в растворе может вступать в реакцию электрофильного присоединения с разнообразными ненасыщенными органическими системами (уравнения 26.54, 26.55). По-видимому, эта схема является общей, однако она не учитывает скорость электрофильного присоединения и разложения возможного интермедиата. В определенной степени реакционную способность по отношению к галогену можно проследить по регенерации X^- при протекании которой анодный ток может удвоиться. Описано большое число реакций, которые могут протекать в присутствии электрохимически генерированных хлора и брома. Алкены превращаются в галогенангидриды [126—129] (этиленхлоргидрин [126] образуется на графитовом аноде с выходом 90 %), а далее — в эпоксиды при соответствующих pH [130]. Описана электрохимическая конверсия пропена в эпоксипропан [131], которая протекает с высоким выходом на пористом титановом аноде, покрытом Pt/Ir.

$$X^- \xrightarrow{-e} X\bullet \xrightarrow{X\bullet} X_2 \xrightarrow{AH} AH\cdots X_2 \rightleftarrows AHX^+\,X^- \rightleftarrows AHX^+ + X^- \qquad (26.54)$$

$$AHX^+ \begin{cases} \xrightarrow{Nu^-} AHXNu & \text{(смешанное присоединение)} \\ \xrightarrow{X^-} AHX_2 & \text{(дигалогенирование)} \\ \xrightarrow{-H^+} AX & \text{(замещение)} \end{cases} \qquad (26.55)$$

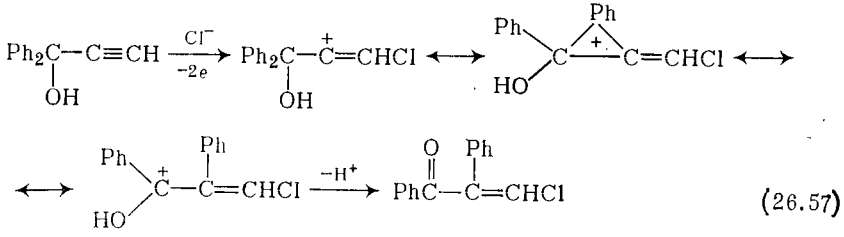
Возможны реакции бифункционализации олефинов в различных нуклеофильных растворителях (ДМФА, MeCN, MeOH): последующая обработка приводит [132—136] к продуктам присоединения хлора и формилокси-, ацетамидо- или метоксигрупп соответственно. Аналогичные реакции соединений, содержащих тройную активированную углерод-углеродную связь, можно проводить в ДМФА [132]; были выделены или хлоренолформиаты ($2F$/моль) или дихлоркетоны ($4F$/моль). В ацетонитриле присоединение только 1 моль хлора происходит без участия растворителя. В метаноле первоначальный аддукт электрохимически генерированного брома и фурана фиксируется метоксид-ионом; дальнейшее замещение брома приводит к образованию 2,5-дигидро-2,5-диметоксифурана [137] (уравнение 26.56). Аналогичная реакция осуществлена в этаноле [138].



(26.56)

цис- и *транс-*

При анодном галогенировании ненасыщенных систем возможны реакции замещения; в этих случаях образуется интермедиат с высокой кислотностью. Хорошим примером является окисление 1,1-дифенилпропин-2-ола [132] (уравнение 26.57); при этом происходит миграция фенильного остатка. Описаны [139] аналогичные реакции промежуточных катионов, образующихся при декарбоксилировании кислот.



(26.57)

Исследовано анодное галогенирование бензольных колец, например бромирование нафталина и антрацена [140], а также хлорирование [141] в безводной уксусной кислоте. В этом случае не имеет значения тот факт, что разность потенциалов между двумя редокс-парами $Cl^-/Cl\bullet$ и $Ar/ArH^{+\bullet}$ (ArH — бензол

или же метилзамещенные бензолы) превышает 1 В; на основании этого можно предположить, что радикал Cl• является плохим окислителем ароматического кольца. Аналогичные доводы можно привести для Cl_2. Следовательно, по-видимому, удобно использовать ион Cl^-, прочно связанный в комплексы; некоторые хлорированные кислоты Льюиса обычно могут служить как реагентами, так и комплексообразующими веществами [142]. При таких условиях возможно ди- и трихлорирование с хорошими выходами по току. Сообщалось о региоселективности: монохлорирование толуола идет в *пара*-положение.

Каталитические количества ионов I^- или Br^- могут инициировать на аноде интересные реакции окисления и функционализации. Так, в водных растворах разнообразные первичные и вторичные спирты могут быть окислены с помощью электрохимически генерированного «I^+» до соответствующих карбонильных соединений или эфиров [143]. В тех же условиях, используя «Br^+», возможно региоселективное эпоксидирование и гидроксиселенирование олефинов [144].

Электрохимическое хлорирование анизола на модифицированном аноде приводит к образованию α-циклодекстриновых группировок; при этом отмечали высокую селективность образования *п*-хлоризомера [145].

26.4. Водород

Обычно происходящее электрохимическое гидрирование органических соединений включает в себя реакции протонирования (предшествующие переносу электрона или же следующие за ним). Если разряд протона (осуществляемый на электроде с низким перенапряжением водорода) происходит раньше, чем восстановление органического соединения, то на поверхности электрода образуются адсорбированные атомы водорода, которые могут действовать как электрохимически генерированные реагенты (уравнения 26.58—26.60).

$$H^+(\text{раств}) \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} H(\text{адс}) \qquad (26.58)$$

$$H(\text{адс}) + H^+(\text{раств}) \xrightarrow{+e} H_2 \qquad (26.59)$$

$$H(\text{адс}) + R \longrightarrow \text{Продукты} \qquad (26.60)$$

Очень быстрое и необратимое присоединение H(адс) к соединениям R позволяет проводить реакции электрохимического гидрирования при потенциалах, более положительных, чем потенциал разряда иона водорода. Реакция Фольмера (см. уравнение 26.60) досконально изучена; исследовалась главным образом зависимость ее скорости от потенциала катода и pH раствора [146]. Однако не всегда очевидно различие между электрохимическим восстановлением и электрохимическим гидрированием; необходимую информацию может дать зависимость потенциала реакции от pH [147]. Электрохимическое гидрирование отличается от обычного каталитического гидрирования только способом образования ключевого интермедиата H(адс); следует подчеркнуть, что эта реакция протекает только на катодах с низким перенапряжением водорода, на которых потенциал разряда протона близок к стандартному потенциалу, а десорбция атомов водорода протекает медленно. Такие металлы, как Pt, Pd и Ni, эффективны как при каталитическом, так и при электрохимическом гидрировании, и отравляются теми же ингибиторами As, Hg. Сходство и различия этих методов гидрирования рассмотрены в работе [148].

Исследована кинетика адсорбции различных органических веществ в ходе реакции с CO_2 [149], бензилиденацетоном и коричным альдегидом [150]. По аналогии с каталитическим гидрированием предполагали, что электрохимическое гидрирование должно быть очень чувствительным к природе поверхности катода. Например, винилацетилен на электроде Cu/Pt дает бутадиен с количественным выходом [151]; другие алкины [152] и нитрилы [153] можно селективно прогидрировать до алкенов и аминов соответственно на катоде из медного сплава. На электродах из платины и палладия в водных растворах электрохимически гидрировали гексен-1 и циклогексен [154]. Из этилена при низкой плотности тока на палладированной платине в кислых и щелочных растворах был получен этан [155]. Почти количественное восстановление пропена на электроде из платиновой черни, нанесенной на тефлон, вероятно, можно будет использовать в топливном элементе в качестве катодной реакции [156].

Библиографический список

1. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, J. E. Electroanal. Chem., *87*, 55 (1978).
2. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, ibid., *87*, 39 (1978).
3. C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., *101*, 3432 (1979); C. P. Andrieux, C. Blocman, and J. M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *105*, 413 (1979).
4. C. P. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, and J. M. Savéant, J. Am. Chem. Soc., *102*, 3806 (1980).
5. I. M. Dalrymple, A. R. Jones, and J. P. Millington, Electrochem. Soc. Meet., Washington, D. C., 1976.
6. K. Shirai and K. Sugino, Denki Kagaku, 25 (1957); Chem. Abstr., *52*, 8794f (1958).
7. H. Lowe, Br. Pat. 174,913 (1922); Chem. Abstr., *16*, 1710 (1922); W. Klages, Swiss Pat. 78,277 (1918); Chem. Abstr., *13*, 2374 (1919); K. Durkes, Ger. Pat. 920,186 (1954); Chem. Abstr., *52*, 19624 (1958).
8. R. Ramaswamy, M. S. Venkatachalapathy, and H. V. K. Udupa, J. Electrochem. Soc., *110*, 202 (1963).
9. S. Chidambaram, M. S. V. Pathy, and H. V. K. Udupa, J. Electrochem. Soc. India, *17*, 95 (1968); Chem. Abstr., *70*, 2561a (1969).
10. Шепелин В. А.//Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 1767.
11. F. Goodridge and C. J. H. King, Trans. Faraday Soc., *66*, 2889 (1970); J. Appl. Chem. Biotechnol., *21*, 208 (1971).

12. D. L. Klass, U. S. Pat. 3,147,203 (1964); Chem. Abstr., *61*, 13195 (1964); F. Goodridge and C. J. H. King, Trans. Faraday Soc., *66*, 2889 (1970).
13. J. S. Mayell, U. S. Pat. 3,555,084 (Jan. 12, 1971); Chem. Abstr., *74*, 6025a (1971).
14. N. A. Hampson, J. B. Lee, and K. I. MacDonald, Electrochim. Acta, *17*, 921 (1972).
15. M. Fleischmann and D. Pletcher, R. Inst. Chem. Rev., *2*, 87 (1969).
16. H. Staudinger and V. Ulrich, Z. Naturforsh., *19b*, 409 (1964).
17. C. M. Wright, R. F. Heck, and W. Yokoyama, Electrochem. Soc. Meet., New York, May 1969.
18. H. C. Rance and J. M. Coulson, Electrochim. Acta, *14*, 283 (1969).
19. H. Lund and G. Ferroci, Acta Chem. Scand., *B30*, 651 (1976).
20. O. Christofis, J. J. Habeeb, R. S. Steevensz, and D. G. Tuck, Can. J. Chem., *56*, 2269 (1978).
21. W. Barker and D. Kennedy, Trans. Electrochem. Soc., *92*, 391 (1947); G. Noyori, Jpn. Pat. 4536 (1950); Chem. Abstr., *47*, 3327c (1953).
22. P. Pouillen, M. Perrin, and P. Martinet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *284*, 955 (1977).
23. D. W. Sopher and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., *23*, 1087 (1979).
24. J. Wellmann and E. Steckan, Synthesis, 901 (1978).
25. M. D. Rausch, F. D. Popp, W. E. McEwen, and J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3522 (1954).
26. J. E. McMurry, Acc. Chem. Res., *7*, 281 (1974); P. Martinet and P. Challende, частное сообщение.
27. J. Simonet and P. Martigny, в печати.
28. J. Simonet and H. Lund, J. Electroanal. Chem., *75*, 719 (1977); J. Berthelot, M. Jubault, and J. Simonet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 759 (1982).
29. M. M. Baizer and T. E. Rogers, U. S. Pat. 4,246,388 (1981).
30. H. Lund and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *65*, 205 (1975).
31. P. J. Andrulis, M. J. S. Dewar, R. Dietz, and R. L. Hunt, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5473 (1966); E. I. Heiba, R. M. Dessau, and W. J. Koehl, ibid., *91*, 6830 (1969).
32. Мильман В. И., Зверев В. А., Смирнов В. А. и др. Электрохимия, 1978. Т. 14. С. 1555.
33. R. Kalvoda, J. Electroanal. Chem., *24*, 53 (1970).
34. A. Rashid and R. Kalvoda, ibid., *28*, 245 (1970).
35. I. Fried and D. Meyerstein, ibid., *29*, 429 (1971).
36. E. Vrachnou-Astra, P. Sakellaridis, and D. Katakis, J. Am. Chem. Soc., *92*, 811 (1970).
37. T. Chiba and Y. Takata, Bull. Chem. Soc. Jpn., *51*, 1418 (1978).
38. A. Portalier, E. Espinassou, P. Boucly, and M. Guernet, Talanta, *24*, 749 (1977).
39. A. F. MacLean, U. S. Pat. 3,413,203 (1968); Chem. Abstr., *70*, 43437 (1969).
40. T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, and Mizoguchi, Tetrahedron Lett., 165 (1979).
41. K. Boujlel and J. Simonet, Tetrahedron Lett., в печати; L. L. Miller and B. F. Watkins, ibid., 4495 (1974).
42. J. A. Shropshire, J. Electrochem. Soc., *112*, 465 (1965); 114, 773 (1967).
43. J. M. Savéant, Acc. Chem. Res., *13*, 323 (1980) и приведенные там ссылки.
44. C. Cosden, K. P. Healy, and D. Pletcher, J. Chem. Soc., Dalton Trans., *8*, 972 (1978).
45. S. Margel and F. C. Anson, J. Electrochem. Soc., *125*, 1232 (1978).
46. A. J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper & Row, New York, 1972, pp. 67—68 и приведенная там ссылка на работу J. Sease.
47. H. Lund, M. A. Michel, and J. Simoner, Acta Chem. Scand., *B28*, 900 (1974).
48. J. Sease and C. Reed, Tetrahedron Lett., 393 (1975).

49. H. Lund, M. A. Michel, and J. Simonet, Acta Chem. Scand., *B29*, 217 (1975).
50. Майрановский В. Г., Логинова Н. Ф.//Ж. общ. хим. 1975. Т. 45. С. 2112.
51. S. Margel and M. Levy, J. Electroanal. Chem., *56*, 529 (1974).
52. J. Simoner, M. A. Michel, and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B29*, 489 (1975).
53. H. Lund, Denki Kagaku, *45*, 2 (1977).
54. E. Hobolth and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B30*, 895 (1976).
55. Майрановский В. Г., Логинова Н. Ф., Титова И. А.//Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. С. 643.
56. Майрановский С. Г., Косыченко Л. И., Тайц С. З.//Электрохимия, 1977. Т. 13. С. 1250.
57. E. Steckan and W. Schmidt, J. Electroanal. Chem., *89*, 215 (1978).
58. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, ibid., *88*, 43 (1978).
59. J. Simonet and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 909 (1977).
60. P. Martigny and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *81*, 407 (1977).
61. V. G. Mairanovskii, Angew. Chem. Int. Ed., *15*, 281 (1976).
62. Yu. V. Bendersky and V. G. Mairanovskii, J. Electroanal. Chem., *79*, 401 (1977).
63. J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Commun., *18*, 311 (1953).
64. C. Andrieux, C. Blocman, J. M. Dumas-Bouchiat, F. M'Halla, and J. M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *113*, 19 (1980).
65. C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiar, and J. M. Savéant, ibid., *113*, 1 (1980).
66. K. Boujlel and J. Simonet, Electrochim. Acta, *24*, 481 (1979).
67. K. Boujlel, J. Simonet, J. P. Barnier, C. Girard, and J. M. Conia, J. Electroanal. Chem., *117*, 161 (1980).
68. J. Simonet, неопубликованные данные.
69. P. Martigny and J. Simoner, J. Electroanal. Chem., *101*, 275 (1979).
70. J. M. Savéant and Su Khac Binh, J. Electroanal. Chem., *88*, 27 (1978).
71. W. Schmidt and E. Steckan, Sanbjerg meeting on organic electrochemistey, Sept. 1978.
72. J. F. W. McOmie, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Plenum, London, 1973, p. 98.
73. P. Martigny and J. Simoner, J. Electroanal. Chem., *111*, 113 (1980).
74. M. Platen and E. Steckan, Tetrahedron Lett., 511 (1980).
75. R. Kossai, G. Jeminet, and J. Simonet, Tetrahedron Lett., 1059, (1979); R. Kossai, Thesis, Clermont-Fd (France), 1978.
76. B. Svensmark Jensen and V. D. Parker, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 367 (1974).
77. A. M. Martre and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *97*, 287 (1979).
78. H. Lund and L. H. Kristensen, Acta Chem. Scand., *B33*, 495 (1979).
79. C. P. Andrieux and J. P. Saveant, J. Electroanal. Chem., **93**, 163 (1978); C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, and J. M. Savéant, ibid., *114*, 159 (1980).
80. M. R. Van de Mark and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *100*, 3223 (1978).
81. J. F. Evans, T. Kuwana, M. T. Henne, and G. P. Royer, J. Electroanal. Chem., *80*, 409 (1977).
82. A. Merz and A. J. Bard. J. Am. Chem. Soc., *100*, 3222 (1978).
83. M. Sharp, M. Peterson, and K. Edström, J. Electroanal. Chem., *95*, 123 (1979).
84. M. Malissard, J. P. Mazaleyrat, and Z. Welvart, J. Am. Chem. Soc., *99*, 6933 (1977).
85. D. Michelet, Fr. Demand. 244030 (CA 1981. 94.164.821K).
86. P. Fuchs, U. Hess, H. Holzt, and H. Lund, Acta. Chem. Scand. *B35*, 185 (1981).
87. H. Lund and J. Simonet, Bull. Soc. Chim. Fr., 1843 (1973).
88. P. E. Hansen, A. Berg, and H. Lung, Acta Chem. Scand., *B30*, 267 (1976).
89. J. Simonet and H. Lund, Bull. Soc. Chim. Fr. 2547 (1975).

90. C. Degrand and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 593 (1977); C. Degrand and H. Lund, Nouv. J. Chim., *1*, 35 (1977).
91. N. Kornblum, Angew, Chem. Int, Ed. Eng., *14*, 734 (1975).
92. J. F. Bunnett, Acc. Chem. Res., *11*, 413 (1978) и приведенные там ссылки.
93. J. Pinson and J. M. Savéant, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 933 (1974); J. Am. Chem. Soc., *100*, 1506 (1978).
94. L. Eberson and L. Jonsson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1187 (1980).
95. J. Delaunay, A. Lebouc, A. Tallec, and Simonet,• J. Chem. Soc., Chem. Commun., 571 (1982).
96. R. Kossai J. Simonet, and G. Dauphin, Tetrahedron Lett., 3575 (1980); J. Electroanal. Chem., *139*, 211 (1982).
97. R. D. Ricke, H. Kojima, and K. Ofele, ibid., *98*, 6735 (1976).
98. G. Mabon, G. Le Guillanton, and J. Simonet, J. Electroanal. Chem., *130*, 387 (1981).
99. H. Lund and J. Simonet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *277*, 1387 (1973); P. Martigny, H. Lund, and J. Simonet, Electrochim. Acta, *21*, 345 (1976).
100. T. Shono, I. Nishiguchi, and H. Ohmizu, J. Am. Chem. Soc., *99*, 7396 (1977).
101. C. Degrand and D. Jacquin, Tetrahedron Lett., 4955 (1978); H. Lund and C. Degrand, ibid., 3594 (1977).
102. T. Shono, I. Nishiguchi, and H. Ohmizu. Chem. Lett., 1021 (1977).
103. L. H. Klemm, P. E. Iversen, and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B28*, 593 (1974).
104. J. H. Wagenknecht, J. Org. Chem., *42*, 1836 (1977).
105. D. Knittel and B. Kastening, J. Appl. Electrochem., *3*, 291 (1973); H. J. Wille and B. Kastening, Sandbjerg meeting on organic electrochemistry, 1978.
106. D. L. Maricle and W. G. Hodgson, Anal. Chem., *31*, 1562 (1965); M. E. Peover and B. S. White, Electrochim Acta, *11*, 1061 (1966); D. T. Sawyer and J. L. Roberts, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., *12*, 90 (1966).
107. E. L. Johnson, K. L. Pool, and R. E. Hamm, Anal. Chem., *38*, 183 (1966); *39*, 888 (1967). D. Bauer and J. P. Beck, J. Electroanal. Chem., *40*, 233 (1972).
108. J. San Filippo, C. I. Chern, and J. S. Valentine, J. Org. Chem., *41*, 1077 (1976). G. Ferroci and S. Roffia, J. Electroanal. Chem., *71*, 191 (1976).
109. J. Simonet, неопубликованные данные.
110. R. Dietz, A. E. J. Forno, B. E. Larcombe and M. E. Peover, J. Chem. Soc., B, 816 (1970).
111. W. Slongl, Chem. Commun., 420 (1965).
112. A. Frimer, I. Rozenthal, and S. Hoz, Tetrahedron Lett., *52*, 4631 (1977).
113. E. Lee-Ruff, Chem. Soc. Rev., *6*, 195 (1977).
114. I. Rosenthal and A. Frimer, Tetrahedron Lett., *43*, 3731 (1975); A. Frimer and I. Rosenthal, ibid., *32*, 2809 (1976).
115. M. V. Merritt and D. T. Sawyer, J. Org. Chem., *35*, 2157 (1970).
116. F. Magno and G. Bontempelli, J. Electroanal. Chem., *68*, 337 (1976).
117. K. Boujlel and J. Simonet, неопубликованные данные.
118. M. Gareil, J. Pinson, and J. M. Saveant, Nouv. J. Chim., *5*, 311 (1981).
119. F. Magno, G. Bontempelli, M. M. Andrenzzi Sedea, J. Electroanal. Chem., *97*, 85 (1979).
120. K. Boujlel and J. Simonet, Tetrahedron Lett., 1063 (1979).
121. I. M. Kolthoff and J. Jordan, J. Am. Chem. Soc., *74*, 4801 (1952).
122. F. Haber and J. Weiss, Proc. R. Soc., *A147*, 332 (1934).
123. C. M. Wright, R. F. Heck, and W. Yokoyama, Electrochem. Soc. Meet., New York, May 1969.
124. M. Tezuka, Y. Ohkatsu, and T. Osa, Bull. Soc. Chim. Jpn., *48*, 1471 (1975).
125. H. Sagae, M. Fujihira T. Osa, and H. Lund, Chem. Lett., 793 (1977).
126. R. Haddon, Brit. Pat. 140, 831 (1917); P. McElroy, U. S. Pat. 1,253,615 (1918).
127. N. Ibl and A. Selvig, Chem.-Ing-Tech., *42*, 180 (1970).

128. J. W. Cornforth, F. Jones, K. H. Clifford, and D. T. Green, Electrochem. Soc. Meet., Chester, England, Apr. 1969.
129. S. K. Bhattacharyya, M. S. Muthanna, and A. D. Patankar, J. Sci. Ind. Res. India, *11B*, 365 (1952).
130. J. A. M. LeDue, U. S. Pat. 3,288,693 (1966); Chem. Abstr., *66*, 43288 (1967).
131. W. Kroenig and P. Konrad, Ger. Pat.1,290,926 (1969); Chem. Abstr., *70*, 10636 (1969).
132. M. Verniette, C. Daremon, and J. Simonet, Electrochim. Acta, *23*, 929 (1978).
133. Калинин М. А., Стендер В. В.//Ж. прикл. хим. 1946. Т. 19. С. 1045.
134. Томилов А. П., Смирнов Ю. Д., Калитина М. И.//Там же, 1965. Т. 38. С. 2123.
135. G. Faita, M. Fleischmann, and D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., *25*, 455 (1970).
136. N. L. Weinberg and A. K. Hoffman, Can. J. Chem., *49*, 740 (1971).
137. P. Nedenskov, V. Elming. J. T. Nielson, and N. N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., *9*, 17 (1955) и приведенные там ссылки.
138. N. Clauson-Kaas, Acta Chem. Scand., *6*, 569 (1952).
139. E. J. Corey and Casanova, J. Am. Chem. Soc., *85*, 165 (1963).
140. J. P. Millington, J. Chem. Soc., B, 982 (1969).
141. M. Mastragostino, G. Casalbore, and S. Valcher, J. Electroanal. Chem., *56*, 117 (1974).
142. J. G. Gourcy, J. Simonet, and M. Jaccaud, Electrochim. Acta, *24*, 1039 (1979).
143. T. Shono, Y. Matsumura, J. Hayashi, and M. Mizoguchi, Tetrahedron Lett., 165 (1979); T. Shono, Y. Matsumura, M. Mizoguchi, and J. Hayashi, ibid., 3861 (1979).
144. S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, H. Tazawa, and S. Matsunami, Tetrahedron Lett., 4661 (1979); S. Torii, K. Uneyama, and M. Ono, ibid., 2653 (1980).
145. T. Matsue, M. Fujihira, and T. Osa, Bull. Chem. Soc., Jpn., *52*, 3692 (1979).
146. G. P. Klein, K. J. Vetter, and J. W. Schultze, Z. Phys. Chem., *991*, 1 (1976).
147. F. Beck and H. Gerischer, Z. Electrochem., *65*, 505 (1961).
148. F. Beck, Chem.-Ing.-Tech., *48*, 12, 1096 (1976).
149. J. Sovrowski and A. Czerwinski, J. Electroanal. Chem., *65*, 327 (1975).
150. Таран Л. А., Березина С. И.//Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 604.
151. J. Kato and M. Sakuma, Denki Kagaku, *25*, 126, 321 (1957).
152. K. N. Campreil and E. E. Young, J. Am. Chem. Soc., *65*, 965 (1943).
153. Томилов А. П., Варшавский С. Л., Смирнов Ю. Д. А. С. СССР, № 132214 (1960); Бюлл. изобр. № 19 (1960).
154. Сокольская А. М., Решетников С. М., Рябинина С. А.//Электрохимия, 1967. Т. 3. С. 1487.
155. L. D. Bruke, C. Kemball, and F. A. Lewis, Trans. Faraday Soc., *60*, 913 (1964).
156. S. H. Langer and H. P. Landi, J. Am. Chem. Soc., *85*, 3043 (1963)

ГЛАВА 27. **ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЬВАТИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ**

Х. Лунд

В обсуждавшихся до сих пор реакциях электрохимического восстановления происходит перенос электрона с электрода на акцептор электронов, присутствие которого облегчает переход электрона с электрода. Однако при достаточно отрицательных потенциалах электрон может уходить с электрода в отсутствие

акцептора. Электрон, не захваченный акцептором, может оказаться в конце концов в энергетической «яме», созданной его же полем поляризации. Такие электроны называют «сольватированными электронами» [1—6].

Реакции восстановления электрохимически генерированными сольватированными электронами * занимают промежуточное положение между электрохимическими реакциями непрямого восстановления, в которых электроны переносятся с электрода на медиатор, далее восстанавливающий субстрат путем гомогенного переноса электрона (см. гл. 26), и электрохимическими реакциями, в которых перенос электронов на субстрат происходит без участия промежуточных переносчиков.

Четкое различие между прямым восстановлением и восстановлением сольватированным электроном провести невозможно. Некоторые исследователи предполагают [7—10], что сольватированные электроны являются первичными восстанавливающими агентами в катодных реакциях, однако эта точка зрения не является общепринятой [11, 12]. В этой главе рассмотрены только такие реакции восстановления, для которых присутствие сольватированного электрона доказано методами УФ-спектроскопии [13] ** или ЭПР или же имеются другие признаки того, что прямой перенос электрона на субстрат весьма маловероятен.

Не существует общепринятого объяснения устойчивости сольватированных электронов в полярных средах [14—20]. Для объяснения свойств растворов, содержащих сольватированные электроны, используют две модели. В соответствии с «кавитационной моделью», электрон захватывается полостью, образующейся в объеме растворителя. Не исключено, что важным фактором такой стабилизации является ориентация диполей растворителя. В модели «расширенного металла» электрон занимает «расширенную орбиталь», определяемую атомами водорода первой сольватной сферы катиона.

Образование сольватированных электронов сопровождается значительным увеличением объема раствора; путем измерения этого объема был рассчитан кажущийся моляльный объем сольватированных электронов, равный ≈ 80 см^3 как в ГМФТА [21], так и в NH_3 [22, 23].

Подвижность сольватированных электронов несколько выше подвижности обычных ионов в том же растворителе. Например, в жидком аммиаке [24] подвижность сольватированных электронов превышает подвижность иона натрия в 8 раз, а в воде — только приблизительно в 4 раза [25]. Наблюдающаяся подвижность значительно меньше ожидаемой для свободного электрона, но достаточно велика для того, чтобы отдать предпочтение механизму перескока электрона, а не миграции всей полости.

* См. также обзор: *Алпатова Н. М., Забусова С. Е., Томилов А. П.*// Усп. хим. 1986. Т. 55. С. 251—277. — *Прим. перев.*

** Сольватированный электрон поглощает в видимой области спектра, давая синее окрашивание раствора. — *Прим. перев.*

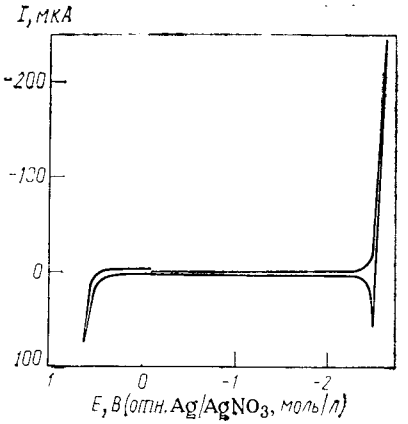


Рис. 27.1. Кривая ток — потенциал для Pt-электрода в жидком NH_3 [34] (скорость наложения потенциала 0,2 В/с; —55 °С, 0,1 *М* KI, площадь электрода 0,039 см^2)

Относительно высокая подвижность сольватированных электронов позволяет проводить непрямое восстановление при высоких плотностях тока даже при низких концентрациях субстрата [26]. Подвижности сольватированных электронов в ряде полярных растворителей были измерены, исходя из констант скорости захвата сольватированного электрона акцепторами [27].

Растворы, содержащие сольватированные электроны, могут быть получены различными путями, в частности растворением металлов в подходящих полярных растворителях, например аммиаке, аминах, амидах, или электролизом некоторых солей в этих растворителях (рис. 27.1). Спектры поглощения и ЭПР показали, по крайней мере для разбавленных растворов, что свойства растворов совершенно одинаковы [28] и не зависят от того, приготовлены ли они электролизом или растворением металлов. Электрохимическое генерирование сольватированных электронов (e_c) особенно удобно тем, что кулонометрический контроль позволяет получать растворы с известной концентрацией e_c, а дальнейшее исследование возможно без разгерметизации системы и добавления дополнительных реактивов.

В ГМФТА ионы Li^+ сильно сольватированы и образуют преимущественно сольватноразделенные ионные пары с «избыточным» электроном, тогда как менее сольватированные ионы (Na^+, K^+, R_4N^+) могут образовывать контактные ионные пары и ассоциаты, содержащие большее число частиц. Наряду с такими ионными парами в ГМФТА существуют ассоциаты другого вида — непарамагнитные биэлектроны, стабилизированные взаимодействием с катионом [29] (например, уравнение 27.1), или другие виды димеров $(M^+e_c^-)_2$ [30, 34].

$$Na^+ + 2e_c \rightleftharpoons e_c\text{---}Na^+\text{---}e_c \qquad (27.1)$$

Реакционная способность разных видов ионных пар и ассоциатов может быть различной; например, в растворах низкой концентрации может протекать восстановление по типу реакции Берча, тогда как при более высоких концентрациях возможно металлирование [27].

Возможны два различных механизма генерирования сольватированных электронов: электрохимическое растворение электронов или их термоэмиссия. Обычно генерирование протекает

по первому механизму, однако на пассивированных электродах может проявляться термоэмиссия электронов [5, 6]. Электрохимическое генерирование сольватированных электронов может быть представлено уравнением (27.2; SH = полярный растворитель). Согласно данным электрохимического анализа (например, циклической вольтамперометрии), эта реакция обратима. Сольватированный электрон далее может вступать в различные реакции; он может реагировать с растворителем с отрывом протона (уравнение 27.3) или реагировать с протонированным растворителем (уравнение 27.4). Два сольватированных электрона могут реагировать друг с другом (уравнение 27.5); возможно также взаимодействие с субстратом A (уравнение 27.6). Для того чтобы восстановление субстрата протекало с высоким выходом по току, необходимо выбрать условия таким образом, чтобы реакция, протекающая по уравнению (27.6), могла успешно конкурировать с реакциями сольватированного электрона, выраженными уравнениями (27.3)—(27.5)

$$e_{кат} + SH \rightleftarrows e_{SH} \qquad (27.2)$$

$$e_{SH} + SH \longrightarrow {}^1/_2H_2 + S^- \qquad (27.3)$$

$$e_{SH} + (SH_2)^+ \longrightarrow {}^1/_2H_2 + SH \qquad (27.4)$$

$$e_{SH} + e_{SH} \longrightarrow H_2 + 2S^- \qquad (27.5)$$

$$e_{SH} + A \longrightarrow A^{-\bullet} + SH \qquad (27.6)$$

При отсутствии донора протонов реакция между сольватированным электроном и молекулой растворителя обычно протекает медленно. Хорошо известна устойчивость сольватированных электронов в аммиаке; даже их реакция с водой протекает в аммиаке медленно [31]. Исчезновение сольватированных электронов в этой среде протекает согласно уравнениям (27.7) и (27.8). В соответствии с этим механизмом скорость всей реакции можно уменьшить снижением концентрации иона аммония. Малое значение энергии сольватации гидроксид-ионов в аммиаке не благоприятствует протеканию реакции по уравнению (27.7). В чистой воде из-за более высокой концентрации протонов сольватированные электроны исчезают значительно быстрее, чем в аммиаке. Таким образом, восстановление с помощью сольватированных электронов играет менее важную роль в присутствии заметных концентраций протонированных молекул растворителя.

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows H_4N^+ + HO^- \qquad (27.7)$$

$$e_{NH_3} + H_4N^+ \longrightarrow 2NH_3 + {}^1/_2H_2 \qquad (27.8)$$

Реакция (27.5) наиболее важна для процессов, протекающих на поверхности электрода; эта реакция может ограничивать полезную плотность тока.

Анион-радикал $A^{-\bullet}$ (см. уравнение 27.6) отрывает протон от растворителя, давая в результате радикал [AH]• (уравнение 27.9). Сольватированные электроны обычно легче взаимодействуют с таким радикалом, чем с субстратом A, и последующая реакция восстановления (уравнение 27.10) обычно идет быстро. Последовательность реакций завершает реакция отрыва протона (уравнение 27.11).

$$A^{-\bullet} + SH \longrightarrow [AH]\bullet + S^- \qquad (27.9)$$

$$e_{SH} + [AH]\bullet \longrightarrow [AH]^- \qquad (27.10)$$

$$[AH]^- + SH \longrightarrow AH_2 + S^- \qquad (27.11)$$

Таким образом, реакции восстановления с помощью сольватированных электронов следует ожидать в полярных растворителях с низкой активностью протонов, когда прямой перенос электрона к субстрату невозможен по энергетическим причинам. Исходя из изменения свободной энергии реакции (27.12), был рассчитан стандартный потенциал гидратированного электрона [32, 33], равный —2,68 В (отн. НВЭ); это означает, что в присутствии субстрата, восстановление которого протекает при менее отрицательном потенциале, сольватированные электроны не могут образовываться в заметном количестве. Их концентрацию можно рассчитать по уравнению Нернста. Расчет показывает, что концентрация сольватированных электронов в воде при потенциалах положительнее —2,4 В (отн. нас. КЭ) пренебрежимо мала.

$$e_{гидр} + H^+ \longrightarrow {}^1/_2H_2 \qquad (27.12)$$

Формальный потенциал генерирования сольватированных электронов в жидком аммиаке при —55 °С равен —2,74 В [отн. $Ag/AgNO_3$ (0,1 моль/л)] [34]. Стандартный электродный потенциал сольватированных электронов, измеренный в ГМФТА при —5 °С, равен —3,44 В [отн. $Ag/AgClO_4$ (0,1 моль/л)] [35], а в метиламине при —50 °С он составляет —2,90 В (отн. $Ag/AgNO_3$) [39].

Сольватированные электроны электрохимически генерируются в таких растворителях, как аммиак [36, 37], метиламин [38—40], этиламин [41], этилендиамин [41—44], диметиловый эфир диэтиленгликоля (диглим) [45] и гексаметилтриамидофосфат (ГМФТА, гексаметапол) [28, 46], содержащих в качестве донора протонов этанол или уксусную кислоту [47—49]. Смесь ГМФТА — этанол отличается от других сред тем, что она обогащена протонами; процессы восстановления в этой смеси будут обсуждены особо.

В качестве электролита в основном используют хлорид лития, что частично обусловлено его более высокой растворимостью по сравнению с растворимостью галогенидов других щелочных металлов, а также легкостью, с которой ион лития и сольватированный ион-радикал субстрата образуют ионную пару. Использовали также соли тетрабутиламмония; соли тетраметил- и тетраэтиламмония в некоторых случаях оказались

непригодными [44, 50] в качестве электролитов для подобных реакций.

Природа аниона может оказывать большое влияние на выход по току и распределение продуктов [44]. Иодиды в аминных средах ведут себя хуже хлоридов; возможно, это обусловлено каталитическим влиянием иодид-иона на реакцию взаимодействия амина с литием, в результате которой образуются амид и водород (уравнение 27.13).

$$Li^+ \cdots e + RNH_2 \xrightarrow{(I^-)} RNHLi + {}^1/_2H_2 \qquad (27.13)$$

Материал электрода влияет как на выход по току, так и на распределение продуктов реакции восстановления, протекающей в аминном растворителе. Однако природа материала катода не играет решающей роли, поскольку, как считают, электрон переходит с поверхности электрода в раствор; поэтому в качестве электродов, генерирующих электроны, использовали такие различные материалы, как углерод, платина, алюминий, медь и свинец. Сольватированные электроны могут также генерироваться на электроде из полупроводникового материала [51].

27.1. Восстановление в среде, богатой протонами

Гексаметилтриамидофосфат — полярный, апротонный растворитель, в котором сольватированные электроны имеют те же свойства, что и в аминных средах [52—56]. Добавление к нему этанола [47] обогащает среду протонами, не нарушая при этом ее способности к образованию достаточно устойчивых сольватированных электронов; добавление уксусной и даже хлороводородной кислот не вызывает чрезмерного выделения водорода [57].

Предполагали [47], что выделение водорода, происходящее при электролизе в этаноле, подавляется в смеси ГМФТА — этанол [содержание этанола равно 67 % (моль)] из-за селективной адсорбции ГМФТА на поверхности электрода. В этом слое полярных апротонных молекул ГМФТА реакции (27.3)—(27.5) протекают медленно. Для реакции (27.4) это обусловлено низкой протонной активностью ГМФТА, а поскольку ГМФТА является соединением с высокой полярностью, то создаются условия, благоприятствующие протеканию реакции (27.2).

Важное значение имеет содержание ГМФТА в этаноле. Выход по току при восстановлении бензола в этаноле на алюминиевом катоде составляет около 0,01 % [47], а в смеси ГМФТА — этанол, содержащий 67 % (мол.) этанола — 95 %; в смеси ГМФТА — этанол [90 % (мол.) этанола] выход по току равен 5 % [58].

При проведении электролиза в чистом ГМФТА с такими солями, как $LiClO_4$, $NaBF_4$, LiCl или KI, генерируется устойчивый раствор электронов. На аноде образуются ионы фосфония;

сольватированные электроны реагируют с ними с эмиссией света [59].

Электрохемилюминесценция наблюдалась при взаимодействии сольватированных электронов с *N*-толуолсульфонилкарбазолом, с производными 9-хлорфлуорена и некоторыми другими соединениями RX в ГМФТА [46] или аммиаке [34]. Реакция включает в себя распад первоначально образовавшегося анион-радикала, в результате чего появляется радикал R•. Возбужденное состояние, ответственное за электрохемилюминесценцию, является, вероятно, синглетным состоянием карбаниона, образующегося при взаимодействии радикала R• и сольватированного электрона.

27.1.1. Ароматические соединения

При восстановлении бензола в смеси ГМФТА — этанол [66,6 % (мол.) этанола] на алюминиевом катоде при $-2{,}4 \pm \pm 0{,}1$ В (отн. Ag) образуется смесь, состоящая из 22,8 % циклогексадиена, 10,0 % циклогексена и 67,2 % циклогексана; общий выход по току составляет 95 % [47]. Восстановление проводили при большом избытке бензола. В идентичных условиях фенол образует циклогексанол [66].

В среде аминов (см. ниже) электрохимическое восстановление бензола [38] дает только циклогексадиен и циклогексен; циклогексан не образуется. Это свидетельствует о том, что в этих условиях скорость восстановления изолированной двойной связи гораздо ниже скорости восстановления ароматической системы. Однако в смеси этанол — ГМФТА даже в присутствии избытка бензола главным продуктом реакции является циклогексан. Можно предположить, что в этих двух типах сред на протекание реакции влияют различные факторы.

Показано [60], что скорость восстановления бензола литием в аммиаке, содержащем этанол, пропорциональна концентрациям бензола, металла (донора электронов) и донора протонов. Если предположить, что скорость восстановления циклогексена подчиняется той же закономерности, то при конкурирующем восстановлении бензола и циклогексена при одной и той же концентрации электронов и доноров протонов в первом приближении можно получить отношение констант удельных скоростей восстановления бензола $k_б$ и циклогексена $k_ц$. В этилендиамине (ЭДА) отношение $k_б/k_ц = 200$, что хорошо объясняет, почему в аминных растворителях восстановление бензола останавливается на образовании соединения с изолированной двойной связью. В смеси этанол — ГМФТА $k_б/k_ц = 1{,}4$. Было высказано предположение, что это значение в действительности является не отношением констант скоростей реакций, а скорее отношением соответствующих коэффициентов массопереноса. Высокая концентрация доноров протонов увеличивает скорость реакции в такой степени, что в реакционном слое около поверхности

Таблица 27.1. Конкурирующее восстановление бензола и циклогексена в смеси этанол — ГМФТА [47] на алюминиевом катоде в различных условиях

Содержание этанола, % (мол.)	Температура, °С	Плотность тока, А/см²	$k_б/k_ц$	Распределение продуктов, %		
				циклогексадиен	циклогексен	циклогексан
66,6	28	0,091	1,4	20,2	8,5	71,3
5	28	0,091	8,2	81,3	16,4	2,3
66,6	28	0,0036	2,5	53,1	10,1	36,8
66,6	—2	0,0036	36,0	93,0	5,8	1,2
5 [а]	28	0,091	7,1	85,7	12,9	1,4

[а] На платиновом катоде.

электрода, где концентрация сольватированных электронов высока, она в основном контролируется диффузией.

Предположение о диффузионном контроле подтверждено тем фактом, что уменьшение скорости реакции при снижении концентрации электронов (при уменьшении плотности тока), концентрации протонов (при более низкой концентрации этанола) или температуры приводит к увеличению соотношения $k_б/k_ц$ (табл. 27.1) и к изменению распределения продуктов.

Восстановление тетралина в смеси этанол — ГМФТА [42] при —2,5 В (отн. Ag) дало те же результаты, что и в случае бензола; основным продуктом реакции был декалин — продукт полного восстановления. Восстановление нафталина происходит в тех же условиях при потенциале $-2{,}4 \pm 0{,}1$ В (отн. Ag). Следует отметить, что электрохимическое восстановление нафталина происходит при потенциалах, приблизительно на 1 В менее отрицательных [47] по сравнению с бензолом. Тот факт, что в смеси этанол — ГМФТА восстановление происходит в основном при одних и тех же потенциалах, дает возможность сделать обоснованное предположение о том, что потенциалопределяющей стадией является переход электронов с электрода в раствор. По-видимому, ГМФТА, адсорбируясь на электроде, препятствует приближению молекул нафталина на такое расстояние от поверхности электрода, на котором возможен прямой перенос электрона от электрода к нафталину.

Восстановление антрацена сольватированными электронами в ГМФТА, содержащем LiCl и уксусную кислоту (в качестве доноров протонов) приводит в основном к 1,4,9,10-тетрагидро- и 1,4,5,8,9,10-гексагидроантраценам, некоторому количеству 9,10-дигидроантрацена и небольшому количеству октагидроантрацена [49].

27.1.2. Алкены

Подобно циклогексену, алкены легко восстанавливаются сольватированными электронами в смеси эганол — ГМФТА.

Даже стерически затрудненные алкены, такие, как 2,3-диметилбутен-2 [47], восстанавливаются с незначительно меньшей скоростью, чем циклогексен. Таким образом, подобные реакции весьма перспективны для электросинтеза.

До настоящего времени электрохимическому восстановлению в смеси этанол — ГМФТА подвергали только несколько типов соединений, однако существует достаточное число соединений, которые можно было бы восстановить подобным образом. Нет сомнений в том, что можно расширить успешное применение этого метода.

27.1.3. Карбонильные соединения

Сольватированные электроны, генерируемые в ГМФТА или этилендиамине (электролит — хлорид лития, донор протонов — этанол), успешно восстанавливают кетоны до спиртов. Камфора, дигидроизофорон и 4-*трет*-бутилциклогексанон были восстановлены в соответствующие спирты с выходами по току от удовлетворительного до хорошего; полученное при этом соотношение эпимерных спиртов позволяет предположить, что реакция контролируется термодинамическими факторами [56].

Ацетамид восстанавливали сольватированными электронами, генерированными в ГМФТА в присутствии LiCl и донора протона. Соотношение продуктов — этиламина и этанола — зависело от донора протона; в присутствии уксусной кислоты отношение этиламин : этанол было равно 1 : 10, тогда как при использовании HCl в качестве донора протонов это отношение составило 3 : 2 [57]. Интересно, что даже при использовании HCl в качестве донора протонов выход по току был близок к 50 %.

Продукт двухэлектронного восстановления ацетамида — *гем*-аминоспирт — может терять аммиак или воду, образуя альдегид или амин; высокая кислотность благоприятствует образованию амина.

27.2. Восстановление в среде аминов

Восстановление различных субстратов сольватированными электронами исследовали главным образом в этилендиамине [42—44] и метиламине [38, 39, 61]. Электролиз проводили в ячейках как с диафрагмой, так и без диафрагмы; часто в этих случаях распределение продуктов было различным. Предполагают [61], что в ячейке без диафрагмы протоны, освобождающиеся в ходе анодного процесса, образуют катионы аммония, которые служат донорами протонов в катодном процессе.

27.2.1. Ароматические углеводороды

Восстановление бензола [42, 61] и алкилбензолов [61] на катодах из платины или углерода в ячейке без диафрагмы в этилендиамине или метиламине приводит главным образом к 1,4-дигидробензолам (табл. 27.2).

Таблица 27.2. Выходы продуктов восстановления ароматических углеводородов в метиламине, содержащем LiCl, в ячейках без диафрагмы и с диафрагмой[a] *[61]*

Углеводород	Дигидробензол, %	Алкилциклогексен, %	Непрореагировавший углеводород, %
Бензол	95	4	1
Толуол	95	5 (83)	(17)
Этилбензол	96	4 (89)	(11)
Кумол	81	6 (81)	13 (19)
трет-Бутилбензол	75	5 (65)	20 (35)

[a] Выходы продуктов восстановления в ячейке с диафрагмой приведены в скобках.

Более чем 90 % образующихся алкилдигидробензолов являются 2,5-дигидробензолами; при этом изомеризация не происходит: 2,5-дигидрокумол практически не изменялся после четырехчасового кипячения в этаноле с этоксидом натрия [62].

Присоединение протона к первоначально образовавшемуся анион-радикалу должно происходить в *орто-* или *мета*-положение к алкильной группе. В связи с этим интересно отметить, что сверхтонкая структура спектра ЭПР анион-радикала толуола [63] указывает на приблизительно равную плотность спаренных электронов в *орто-* и *мета*-положениях, тогда как их плотность в *пара*-положении низка или даже равна нулю. Стерическое экранирование *орто*-положения может благоприятствовать атаке в *мета*-положение. Объемистые группы затрудняют восстановление. Этот эффект проявляется также и в других растворителях [50].

Производные циклогексена являются главным продуктом восстановления бензола [43, 61] и алкилбензолов [61] в ячейке с диафрагмой (см. табл. 27.2) или же при использовании католита, к которому был добавлен алкиламид лития. В образующейся смеси различных производных циклогексена доминировал 1-алкилциклогексен.

Возможно, что циклогексены образуются через 1,4-дигидробензолы, которые изомеризуются в присутствии алкиламида лития, давая в результате конъюгированные диены, которые восстанавливаются сольватированными электронами быстрее, чем исходное вещество. Алкены с изолированными двойными связями не восстанавливаются в этих условиях.

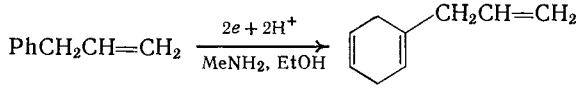
27.2.2. Алкины и алкены

При электрохимическом восстановлении диалкилацетиленов [38] в метиламине в ячейке без диафрагмы на платиновом катоде преимущественно образуются *транс*-алкены; *цис*-алкены, устойчивые в условиях реакции, образуются лишь в незначительном количестве (2—8 %). Таким образом, стереохимия продуктов восстановления сольватированными электронами

отличается от стереохимии продуктов электрокаталитического гидрирования алкинов [64].

Аналогичным образом восстанавливаются неконъюгированные арилацетилены, тогда как фенилацетилен и его производные восстанавливаются далее до алкилбензолов [38]. Этот факт находится в согласии с наблюдением [38], что арилалкены с двойными связями, конъюгированными с бензольным кольцом, или арилалкены, способные изомеризоваться в такие соединения в условиях реакции, восстанавливаются до алкилбензолов.

Добавление этанола к метиламину замедляет изомеризацию, катализируемую ионом амида. В таких условиях сольватированный электрон преимущественно взаимодействует с бензольным кольцом неконъюгированных арилзамещенных олефинов, а не с алкенами. Аллилбензол восстанавливается в соответствии с уравнением (27.14), однако в отсутствие этанола образуется *н*-пропилбензол, а пропенилбензол в этих условиях является промежуточным соединением.



(27.14)

27.2.3. Амиды

Амиды алифатических карбоновых кислот восстанавливаются в метиламине до спиртов [38] с выходами от удовлетворительного до хорошего (табл. 27.3). По-видимому, это единственная

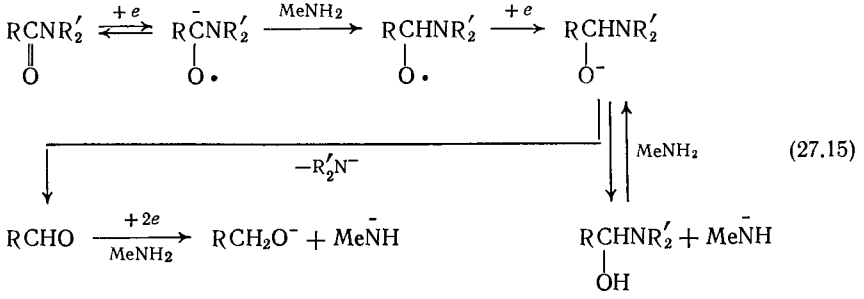
Таблица 27.3. Восстановление некоторых амидов на гладком платиновом электроде в метиламине, содержащем LiCl, при различном составе исходного раствора

Амид	Состав раствора			Выход, %	
	амид, моль	$MeNH_2$, мл	EtOH, г	спирт	альдегид
$Me(CH_2)_4CONH_2$	0,05	700	—	58	—
$Me(CH_2)_6CONH_2$	0,01	350	7	—	22
$Me(CH_2)_8CONH_2$	0,05	700	—	50	—
	0,005	350	5	—	28
	0,005	350	5	50[a]	4[a]
$Me(CH_2)_{12}CONH_2$	0,02	450	—	92	—
$Me(CH_2)_{14}CONH_2$	0,01	450	—	86	—
$Me(CH_2)_{16}CONH_2$	0,01	450	—	79	—
$Me(CH_2)_4CONHMe$	0,05	600	5	4	50
	0,05	600	—	51	—
$Me(CH_2)_8CONHMe$	0,02	300	—	81	—
	0,01	300	5	24	58
$Me(CH_2)_8CONMe_2$	0,008	350	—	93	—
	0,01	350	5	—	45
$Me(CH_2)_{14}CONMe_2$	0,02	450	—	97	—

[a] В данном случае количество пропущенного электричества (57 Кл) было в четыре раза выше, чем в предыдущем (14 Кл).

общая реакция восстановления всех алифатических амидов до спиртов.

В присутствии донора водорода более сильного, чем амин, например спирта, с высоким выходом получен альдегид или продукт его реакции с метиламином. Из вторичного амина не было выделено никаких продуктов восстановления. Исходя из этих наблюдений, предположили, что восстановление протекает согласно уравнению (27.15) [38]. Если присутствуют доноры протона более сильные, чем метиламин, то образовавшийся *гем*-аминоспирт сохраняется в реакционной смеси до ее обработки.



(27.15)

Показано, что сольватированные электроны, генерированные неэлектрохимическим путем, реагируют со многими органическими соединениями. Иногда скорость реакции сольватированного электрона с рядом соединений отличается от скорости, которую следовало бы ожидать, рассматривая электрон как нуклеофильный реагент [65]. Может оказаться, что восстановление некоторых из этих веществ электрохимически генерированными сольватированными электронами не в состоянии конкурировать с реакцией прямого переноса электронов. Алифатические нитрилы в ГМФТА восстанавливаются сольватированными электронами до аминов [67].

Библиографический список

1. Харт Э. Дж., Анбар М. *Гидратированный электрон*: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973. 280 с.
2. G. A. Kenney and D. C. Walker, in *Electroanalytical Chemistry* (A. J. Bard, ed.), Vol. 5, Dekker, New York, 1971, p. 1.
3. U. Schindewolf, Angew. Chem., *80*, 165 (1968).
4. J. L. Dye, Acc. Chem. Res., *1*, 306 (1968).
5. Кришталик Л. И., Алпатова Н. М.//Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 163.
6. L. I. Krishtalik, Electrochim. Acta, *21*, 693 (1976).
7. D. C. Walker, Can. J. Chem., *44*, 2226 (1966); *45*, 807 (1967).
8. D. C. Walker, Anal. Chem., *39*, 896 (1967).
9. T. Pyle and C. Roberts, J. Electrochem. Soc., *115*, 247 (1968).
10. G. Hughes and R. J. Roach, Chem. Commun., 600 (1965).
11. D. Postl and U. Schindewolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *75*, 662 (1971).
12. A. Bewick, B. E. Conway, and A. M. Tuxford, J. Electroanal. Chem., *42*, App. 11 (1973).
13. B. D. Michael, E. J. Hart, and K. H. Schmidt, J. Phys. Chem., *75*, 2798 (1971).

14. R. A. Ogg, Phys. Rev., *69*, 668 (1946).
15. J. Jortner, J. Chem. Phys., *30*, 839 (1959).
16. E. Becker, R. H. Lindquist, and B. J. Alder, ibid., *25*, 971 (1955).
17. E. Arnold and A. Patterson, ibid., *41*, 3089, 3098 (1964).
18. K. Fucki, D.-F. Feng, and L. Kevan, J. Phys. Chem., *74*, 1976 (1970).
19. K. Fucki, D.-F. Feng, L. Kevan, and R. E. Christoffersen, ibid., *75*, 2297 (1971).
20. R. Catterall, Nature, *229*, 10 (1971).
21. N. Gremmo and J. E. B. Randles, J. Chem. Soc., Faraday Trans. *1*, 1488 (1974).
22. C. A. Kraus, G. S. Carney, and W. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc., *49*, 2206 (1927).
23. U. Schindewolf, Chem. Zeit, *4*, 37 (1970).
24. C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., *36*, 864 (1914); ibid., *43*, 749 (1921).
25. K. H. Schmidt and W. L. Buck, Science, *151*, 70 (1966).
26. L. A. Avaca and A. Bewick, J. Appl. Electrochem., *2*, 349 (1972).
27. J. A. Delaire, M. O. Delcourt, and J. Belloni, J. Phys. Chem., *84*, 1186 (1980).
28. J. E. Dubois and G. Dodin, Tetrahedron Lett., 2325 (1969).
29. Ванников А. В., Алпатова Н. М., Мальцев Е. И. и др.//Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 830; Ванников А. В., Алпатова Н. М.//Там же. 1975. Т. 11. С. 996; Овсянникова Е. В., Кришталик Л. И., Алпатова Н. М.//Там же. 1976. Т. 12. С. 1032.
30. Y. Harima and S. Aoyagui, Isr. J. Chem., *18*, 81 (1979).
31. R. R. Dewald and R. V. Tsina, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 647 (1967).
32. J. H. Baxendale, Radiat. Res. Suppl., *4*, 139 (1964).
33. E. J. Hart, S. Gordon, and E. M. Frielden, J. Phys. Chem., *70*, 150 (1966).
34. T. Teherani, K. Itaya, and A. J. Bard, Nouv. J. Chim., *2*, 481 (1978); A. J. Bard, K. Itaya, R. E. Malpas, and T. Teherani, J. Phys. Chem., *84*, 1262 (1980).
35. Y. Kanzaki and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., *36*, 297 (1972); *47*, 109 (1973); *51*, 19 (1974).
36. A. J. Birch, Nature, *158*, 60 (1946).
37. R. K. Quinn and J. J. Lagowski, J. Phys., Chem., *72*, 1374 (1968).
38. R. A. Benkeser and E. M. Kaiser, J. Am. Chem. Soc., *85*, 2858 (1963); R. A. Benkeser and C. A. Tincher, J. Org. Chem., *33*, 2727 (1968); R. A. Benkeser, Symp. Synthetic and Mechanistic Aspects of Electroorganic Chemistry, Durham, N. C., Oct. 1968, Preprints of Papers, p. 189; R. A. Benkeser and S. J. Mels, J. Org. Chem., *34*, 3970 (1969); R. A. Benkeser, H. Watanabe, S. J. Mels, and M. A. Sabol, ibid. *35*, 1210 (1970).
39. Y. Harima, H. Kurihara, and S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem., *124*, 103 (1981).
40. W. Gross and U. Schindewolf, J. Phys. Chem., *84*, 1266 (1980).
41. P. G. Arapagos and M. K. Scott, Tetrahedron Lett., 1975 (1968).
42. H. W. Sternberg, R. E. Markby, and I. Wender, J. Electrochem. Soc., *110*, 425 (1963).
43. H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender, and D. M. Mohilner, ibid., *113*, 1060 (1966).
44. H. W. Sternberg, C. L. Delle Donne, R. E. Markby, and I. Wender, Advances in Chemistry Series No. 55, American Chemical Society, Washington, D. C., 1964, p. 516.
45. A. Misono, T. Osa, T. Yamagichi, and T. Kodama, J. Electrochem. Soc., *115*, 266 (1968).
46. K. Itaya, M. Kawai, and S. Toshima, Chem. Phys. Lett., *42*, 179 (1976); J. Am. Chem. Soc., *100*, 5996 (1978).
47. H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender, and D. M. Mohilner, ibid., *89*, 186 (1967); ibid., *91*, 4191 (1969).
48. T. Asahara, M. Seno, and H. Kaneko, Bull. Chem. Soc. Jpn., *41*, 2985 (1968).
49. L. A. Avaca and A. Bewick, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1709 (1972); N. M. Alpatova and S. E. Zabusova, Elektrokhimiya, *16*, 1262 (1980).

50. T. Osa, T. Yamagishi, T. Kodama, and A. Misono, Symp. Synthetic and Mechanistic Aspects of Electroorganic Chemistry, Durham, N. C., Oct. 1968, Preprints of Papers, p. 157.
51. S. M. Wilhelm, J. Electrochem. Soc., *126*, 207C (1979).
52. T. Cuvigny, J. Normant, and H. Normant, C. R. Acad. Sci., Ser. C, *258*, 3502 (1964).
53. G. Fraenkel, S. H. Ellis, and D. T. Dix, J. Am. Chem. Soc., *87*, 1406 (1965).
54. R. Catterall, L. P. Stodulski, and M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. A, 437 (1968).
55. J. M. Brooks and R. R. Dewald, J. Phys. Chem., *72*, 2655 (1968).
56. R. J. Holman and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 884 (1976); Забусова С. Е., Томилов А. П., Филимонова Л. Ф. и др.//Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 970.
57. L. A. Avaca and A. Bewick, ibid., 1712 (1972).
58. H. W. Sternberg, private communication, 1970.
59. K. Doblhofer and H. Gerisher, Electrochim. Acta, *20*, 215 (1975).
60. A. P. Krapcho and A. A. Bothner-By, J. Am. Chem. Soc., *81*, 3658 (1959).
61. R. A. Benkeser, E. M. Kaiser, and R. F. Lambert, ibid., *86*, 5272 (1964).
62. R. A. Benkeser, M. L. Burrous, J. J. Hazdra, and E. M. Kaizer. J. Org. Chem., *28*, 1094 (1963).
63. T. R. Tuttle and S. I. Weisman, J. Am. Chem. Soc., *80*, 5342 (1958).
64. N. N. Campbell and E. E. Young, ibid., *65*, 965 (1943).
65. E. J. Hart, E. M. Fielden, and M. Anbar, J. Phys. Chem., *71*, 3993 (1967).
66. R. A. Misra and A. K. Yadav, Bull. Chem. Soc. Jpn., *55*, 347 (1982).
67. Томилов А. П., Забусова С. Е., Алпатова Н. М.//Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 504.

ГЛАВА 28. СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И АНАЛОГИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ*

Л. Эберсон, Т. Шоно

Сравнение электрохимических и химических реакций органических соединений можно проводить, исходя из различных принципов. Два наиболее важных из них касаются проблем механизма реакции и результатов синтеза. В первом случае следует обсуждать такие основные моменты, как природу инициирования реакции и активных интермедиатов, распределение продуктов и т. д. Во втором — сравнение механизмов реакции не имеет значения, но важными моментами являются выходы желательных продуктов и эффективность всей реакции, начиная с выбора исходных веществ. Иногда электрохимическая реакция дает возможность получать такие продукты, которые нельзя эффективно синтезировать с помощью химических реакций; этот факт также представляет интерес для сравнения реакций.

28.1. Механизмы электрохимических и химических реакций

Выбор «аналогичной» химической реакции. Исходя из структуры и распределения продуктов, образовавшихся в результате электрохимических реакций органических веществ, обычно легко сделать разумные предположения о природе интермедиатов, непосредственно предшествующих продуктам. Те же факты, естественно, служат отправной точкой для отбора одной или нескольких аналогичных химических реакций, пригодных для сравнения с электрохимическим процессом. Стремятся найти аналогичную химическую реакцию, в которой интермедиаты, непосредственно предшествующие продуктам, образуются в той же последовательности реакций, что и при электрохимическом процессе.

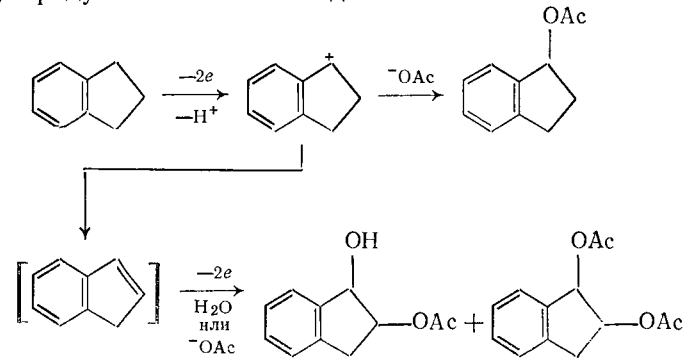
Очевидно, что во многих случаях, по крайней мере для прямых электрохимических реакций, это трудно осуществить. Прямые электрохимические процессы начинаются с одноэлектронного переноса между субстратом и электродом, за которым следуют химические, а иногда и электрохимические, стадии. Следовательно, аналогичная гомогенная реакция должна включать в себя стадию электронного переноса, но реакции подобного типа относительно редко встречаются в органической химии [1]. Кроме того, химия гомогенных растворов ион-радикалов [2] (которые в большинстве случаев являются интермедиатами одноэлектронного переноса) не так хорошо развита, как химия других интермедиатов — ионов карбения, нейтральных радикалов, карбанионов и карбенов.

Таким образом, при поиске аналогичного процесса, возможно более близко дублирующего последовательность электрохимических реакций, в большинстве случаев приходится ограничиваться сравнением с процессом, в котором интермедиат, непосредственно предшествующий продуктам, является тем же самым, что и в электрохимической реакции. Так как многие электрохимические реакции протекают как по радикальному, так и по ионному механизмам, то часто приходится брать для сравнения две реакции, одну — для радикального, а другую — для ионного компонентов.

Экспериментальные проблемы при сравнении химических и электрохимических процессов. При выборе для сравнения с данным электрохимическим процессом одной или нескольких гомогенных реакций необходимо принять меры для того, чтобы первичные продукты изучаемой реакции не остались неопределенными из-за их дальнейшего превращения во вторичные продукты или же чтобы вторичные продукты не были ошибочно приняты за первичные. Эта проблема особенно серьезна для электрохимических реакций, так как первичные продукты образуются очень близко от электрода и, следовательно, могут немедленно реагировать далее. В какой-то мере это осложнение можно преодолеть, если анализировать продукты при очень низкой степени конверсии [3]. Желательно проследить выходы и распределение продуктов на нескольких стадиях в начале реакции, чтобы выявить тенденцию преимущественного образования или потребления одного или нескольких первичных продуктов. Такая предосторожность должна быть также принята в случае гомогенного процесса, так как известны случаи, когда распределение продуктов значительно менялось за время реакции [3].

* Раздел 28,1 написан Л. Эберсоном, разд. 28,2 и введение — Т. Шоно.

Но даже если принять эти меры предосторожности, может оказаться невозможным обнаружение первичного продукта электрохимической реакции. Например, если анодное окисление индана [4] в уксусной кислоте, содержащей ацетат натрия, протекает через 1-индан-катион (уравнение 28.1), то следует ожидать, что продукт элиминирования (инден) будет образовываться в небольших количествах (аналогично образованию 3—4 % индена из 1-индан-катиона в процессе сольволиза в той же среде). Однако при анализе продуктов электрохимического процесса на различных стадиях не обнаружено следов индена. Возможно, что инден не образуется и, таким образом, существует большое различие между 1-индан-катионами, генерированными электрохимически или с помощью сольволиза, или же инден образуется, но расходуется во вторичном процессе, не попадая в объем раствора. Второе предположение оказалось правильным, так как при всех степенях конверсии в смеси продуктов окисления индана обнаружены с небольшим выходом (9 %) продукты окисления индена.



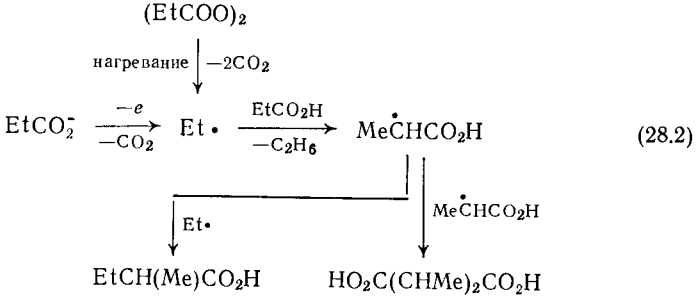
(28.1)

(не обнаружен)

Влияние концентрации и адсорбции. Существует несколько причин, в силу которых нет необходимости искать гомогенный процесс, который бы точно дублировал последовательность электрохимических реакций. Даже если пренебречь на какой-то момент тем, что электродная реакция представляет собой поверхностную реакцию (т. е. идет через адсорбированные на поверхности электрода интермедиаты), то концентрация генерированных интермедиатов в данном случае обычно будет совершенно иной, чем в случае аналогичной химической реакции (при условии, что мы имеем дело с нормальными, очень короткоживущими интермедиатами). У поверхности электрода будет существовать градиент концентрации интермедиатов, причем около электрода концентрация довольно высока. Однако, при протекании гомогенного процесса в растворе стационарная концентрация интермедиатов однородна во всей массе раствора и очень низка. Это означает, что такие реакции между интермедиатами, как реакция сочетания радикалов, в электрохимическом процессе будут иметь большую вероятность, тогда как для гомогенного процесса более вероятна реакция между интермедиатами и компонентами среды. Очевидно, что это различие будет уменьшаться по мере увеличения времени жизни интермедиатов; в предельном случае электродную реакцию можно использовать для создания довольно концентрированных растворов устойчивых ион-радикалов, радикалов и т. д.

Кроме этого эффекта, обусловленного только различием концентраций, в электрохимическом процессе важную роль может играть адсорбция. Молекулы субстрата могут адсорбироваться на поверхности электрода, в результате чего становятся весьма вероятными реакции между непрореагировавшими молекулами субстрата, ион-радикалами или любыми другими адсорбированными частицами. Состав двойного слоя может отличаться от состава в объеме электролита, что может влиять на реакционную способность различных соединений (ср. гл. 23). Роль адсорбции в электрохимии органических соединений и особенно ее возможное влияние на стереохимию процессов обсуждается в гл. 29.

Влияние концентрации на ход процесса даже в том случае если нельзя исключить влияние адсорбции, хорошо видно на примере реакции Кольбе. Анодное окисление иона пропионата в безводной пропионовой кислоте при 100 °C сравнивали с разложением пропионилпероксида (уравнение 28.2) при возможно более близких условиях.



(28.2)

Выходы продуктов анодного окисления 1 моль пропионата I и продуктов разложения 2 моль пропионилпероксида II приведены ниже (в % от суммарного количества выделившихся газообразных продуктов):

	I	II
CO_2	63,4	61,6
C_2H_4	5,6	3,0
C_2H_6 [а]	5,6	3,0
C_2H_6 [б]	8,4	25,1
C_4H_{10}	15,8	6,9
$EtCH(Me)CO_2H$	2—14 ммоль	38 ммоль
$HO_2C(CHMe)_2CO_2H$	0,15—2 ммоль	106 ммоль

[а] Образуется в результате диспропорционирования первично получающегося радикала; определен по количеству выделившегося этилена; [б] образуется в результате взаимодействия первичного радикала с растворителем.

Приведенные данные позволяют сравнить судьбу электрохимически и химически генерированных радикалов (EtCOO· и Et·) (включены только продукты, образовавшиеся в результате реакций радикалов; напомним, что электросинтез Кольбе может протекать также и по катионному пути см. гл. 14).

Сопоставление выходов продуктов разложения пропионилпероксида и электролиза пропионата указывает на то, что электрохимический процесс создает условия, благоприятные для реакций между радикалами. Так, продукт димеризации (бутан) в электрохимическом процессе образуется с более высоким выходом, чем в химическом. Диспропорционирование (образование этана и этилена) также в большей степени происходит при электрохимическом процессе; однако количество этана, образование которого можно объяснить реакцией этильных радикалов и растворителя, выше при разложении пропионилпероксида. Судьба радикала $Me\dot{C}HCO_2H$, образовавшегося при взаимодействии этильного радикала с пропионовой кислотой, различна в этих двух случаях. В электрохимическом процессе этот радикал образуется около поверхности анода, где существует высокая концентрация этильных радикалов; следовательно, преобладающим продуктом, образовавшимся из этого интермедиата, будет 2-метилбутановая кислота. При разложении пропионилпероксида стационарная концентрация этильных радикалов крайне низка, благодаря чему радикалы $Me\dot{C}HCO_2H$ за время жизни успевают вступить в реакцию димеризации с образованием 2,3-диметилянтарной кислоты.

Сравнение с аналогичными гетерогенными процессами. Прежде чем продолжать обсуждение, уместно кратко сравнить электрохимические и аналогичные гетерогенные реакции. Такие сравнения часто проводили для катодных реакций, для которых имеется ряд аналогичных реакций восстановления растворяющимися металлами. Однако реакции восстановления растворяющимися металлами в действительности представляют собой не что иное, как электрохимические процессы, протекающие в основном так же, как и катодное восстановление на металлическом электроде, например посредством прямого переноса электрона к субстрату на поверхности металла, через сольватированные электроны или же путем присоединения водорода (на электродах — катализаторах). Следовательно, проблемы механизма, возникающие при объяснении восстановления растворяющимися металлами, те же, что и при катодных процессах, и сравнения, хотя и очень интересные с других точек зрения, мало чем могут помочь, если хотя бы один из механизмов полностью неизвестен.

Для анодных процессов отсутствуют соответствующие гетерогенные реакции. Даже в таких случаях, как окисление некоторыми оксидами металлов [6], например диоксидом марганца [7] или пероксидом никеля [8], не наблюдается значительного сходства продуктов с продуктами, полученными при анодной реакции.

28.1.1. Анодные процессы

Анодные процессы протекают путем последовательных переносов электронов от субстрата к электроду; в большинстве случаев они сопровождаются включенными и(или) последующими реакциями с нуклеофилами и(или) основаниями в растворе. Для того, чтобы отыскать гомогенные реакции, пригодные для сравнения, следует рассмотреть следующие типы реакций: реакции окисления с переносом электрона окислителями, например ионами металлов или ион-радикалами; другие процессы окисления, в которых образуются те же смеси продуктов, что и в анодных реакциях, выбранных для сравнения; реакции, не являющиеся окислительными, но при протекании которых тем не менее образуются интермедиаты того же типа, что и в анодном процессе, например, нейтральные радикалы при гомолитическом разложении соответствующих исходных веществ и ионы карбения при сольволизе, дезаминировании и дезоксидировании.

Окисление с переносом электрона. Для сравнения с анодными процессами наиболее многообещающими являются реакции окисления ионами металлов. Так, например, показано, что окисление алкилароматических соединений ацетатами марганца(III) [9] и кобальта(III) [10] наиболее вероятно протекает по механизму, аналогичному электрохимическому механизму *ECE* (уравнение 28.3).

$$ArCH_3 \xrightarrow[-Co^{2+}]{+Co^{3+}} [ArCH_3]^{+\bullet} \xrightarrow{\text{основание}} Ar\dot{C}H_2 \xrightarrow[-Co^{2+}]{+Co^{3+}} Ar\overset{+}{C}H_2 \qquad (28.3)$$

Возможность изменения окислительного потенциала иона металла при изменении природы окружающих его лигандов (в окисленной или восстановленной форме) приводит к дополнительному сходству такого процесса с электродным процессом, так как подобное изменение потенциала аналогично изменению анодного потенциала. Примером, подтверждающим вышесказанное, могут служить константы скорости окисления триэтиламина некоторыми комплексами иона железа(III) (реакция одноэлектронного переноса), а также некоторыми другими окислителями со стандартным потенциалом соответствующей редокс-пары [11].

Окисление тетраацетатом свинца иногда используют для моделирования катионного пути реакции Кольбе (см. гл. 14). Сравнение этих двух процессов демонстрирует их значительное сходство [11а], однако замечено, что стереоспецифическое раскрытие циклопропанового кольца, наблюдающееся при анодном декарбоксилировании 2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты (см. гл. 14), не происходит при декарбоксилировании тетрацетатом свинца [11б]. В данном случае реакция нестереоспецифична.

Окисление ион-радикалами, обычно катион-радикалами, до сих пор изучено относительно мало, хотя в качестве аналога анодных процессов эта реакция весьма многообещающа [2а—в]. Например, окисление 1,1-бис(*n*-диметиламинофенил)этилена

[2a] стабильным катион-радикалом перхлората трис(*n*-бромфенил)аминия дает новый катион-радикал, который димеризуется, образуя дикатион. Обработка этого устойчивого дикатиона гидроксидом натрия дает 1,1,4,4-тетракис(*n*-диметиламинофенил)бутадиен-1,3 (уравнения 28.4, 28.5). Эта интересная последовательность реакций аналогична последовательности, предложенной для реакций димеризации с присоединением и элиминированием, которые протекают при анодном окислении некоторых олефинов на угольном аноде в присутствии нуклеофилов [12].

$$R_2C{=}CH_2 + R'_3N^{+\bullet} \rightleftarrows R_2\overset{+}{C}{-}\dot{C}H_2 + R'_3N \qquad (28.4)$$

$$2R_2\overset{+}{C}{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow R_2\overset{+}{C}(CH_2)_2\overset{+}{C}R_2 \xrightarrow{HO^-} R_2C{=}CHCH{=}CR_2 \qquad (28.5)$$

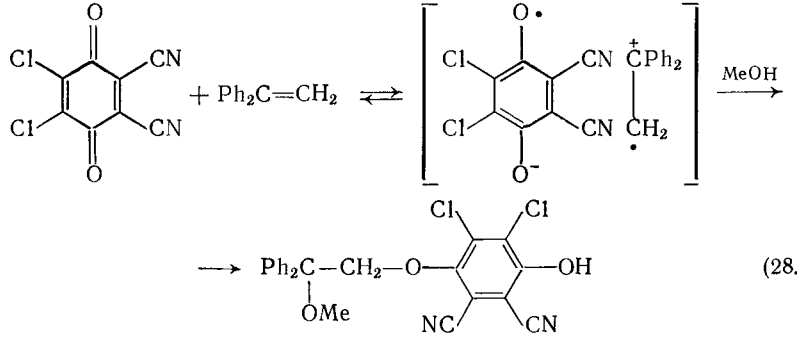
$$R = C_6H_4NMe_2\text{-}n, \quad R' = C_6H_4Br\text{-}n$$

Другим примером окисления ион-радикалами может служить окисление ионов карбоксилата анион-радикалами сульфата [13], образующимися при термическом разложении иона пероксосульфата (уравнения 28.6, 28.7). Эта реакция дублирует радикальный (но не катионный) путь электросинтеза Кольбе.

$$H_2O + S_2O_8^{2-} \xrightarrow{\text{нагревание}} SO_4^{-\bullet} + HSO_4^- + \dot{O}H \qquad (28.6)$$

$$RCO_2^- + SO_4^{-\bullet} \longrightarrow R\bullet + CO_2 + SO_4^{2-} \qquad (28.7)$$

Обычно принимают, что окисление хинонами протекает по механизму гидридного переноса [14], но в некоторых случаях окисление может происходить по механизму переноса электрона. Так, 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон окисляет 1,1-дифенилэтилен в метанольном растворе с образованием аддукта [15] (уравнение 28.8), вероятнее всего по механизму переноса электрона через промежуточный комплекс с переносом заряда (темно-коричневое окрашивание возникает сразу же после смешивания реагентов, но в конце концов исчезает).



(28.8)

Аналогичный механизм предложен для нуклеофильного замещения, происходящего при подкислении хлороводородной или бромоводородной кислотами комплексов с переносом заряда пятичленных ароматических углеводородов с тетрахлор-*о*-бензохиноном [15a]. Образование комплекса с переносом заряда в каком-то смысле аналогично образованию при адсорбции комплекса электрод — субстрат (см. гл. 29) и, следовательно, частично имитирует особенность электродного процесса, отсутствующую в других типах реакции.

Другие процессы окисления. Многие процессы окисления ионами металла не относятся к реакциям с переносом электрона или относятся к ним лишь частично, но тем не менее приводят к результатам, очень сходным с результатами, полученными при анодном окислении. Хотя обычно принимают, что окисление тетраацетатом свинца протекает по радикальному механизму, тем не менее оно может моделировать большинство процессов анодного ацетоксилирования, по крайней мере, качественно [16]. Реакция присоединения кислорода к ароматическим соединениям при их взаимодействии со смесью ди(изопропилоксикарбонил)пероксида с хлоридом меди(II) (образуются арилизопропилкарбонаты [17]) также дает результаты, очень близкие к результатам анодного ацетоксилирования (табл. 28.1). В данном частном случае независимыми методами было показано, что механизмы этих двух процессов различны, однако следует предостеречь от слишком далеко идущих выводов, основанных на сравнении с аналогичными гомогенными процессами. Реакция анодного ацетоксилирования является процессом *ECE* (см. гл. 23), тогда как процесс присоединения кислорода, осуществляемый смесью ди(изопропилоксикарбонил)пероксид — хлорид меди(II), протекает по механизму, который в электрохимической терминологии должен обозначаться как процесс *CCE* (уравнения 28.9, 28.10).

$$(изо\text{-}PrOCO_2)_2 \longrightarrow 2изо\text{-}PrO\dot{C}O_2 \qquad (28.9)$$

$$изо\text{-}PrO\dot{C}O_2 + ArH \longrightarrow H\dot{A}r{-}OCO_2Pr\text{-}изо \xrightarrow{CuCl_2} H\overset{+}{A}r{-}OCO_2Pr\text{-}изо \qquad (28.10)$$

Другим типом окисления является фотоокисление; в некоторых случаях его сравнивали с электрохимическими процессами. В качестве примера можно назвать цианирование ароматических

Таблица 28.1. Распределение продуктов при анодном ацетоксилировании [3] и при присоединении кислорода к ароматическим соединениям с помощью смеси ди(изопропоксикарбонил)пероксид — хлорид меди(II) [17]

Исходное соединение	Выход ацетоксипроизводных, %			Выход арилизопропилкарбонатов, %		
	о-	*м-*	*п-*	*о-*	*м-*	*п-*
Толуол	43	11	46	57	15	28
Кумол	44	17	39	48	16	36
Бифенил	31	1	68	47	4	49
Нафталин	96 (α)	4 (β)	—	92 (α)	8 (β)	—
Фторбензол	34	8	58	33	22	45
Хлорбензол	37	6	58	54	13	33
Бензотрифторид	Не реагирует			47	51	2

соединений, проводимое электрохимически [18] или фотохимически [19] в метанольном растворе цианида натрия. Эти реакции отличает поразительно одинаковое распределение изомерных продуктов, совершенно отличное от распределения в других реакциях прямого цианирования ароматических соединений [20].

Процессы без окисления. Эти реакции обычно используют для генерирования таких интермедиатов, которые непосредственно предшествуют продуктам электрохимической реакции. В связи с этим все реакции, приводящие к образованию нейтральных радикалов или ионов карбения, могут представлять определенный интерес, если они протекают при идентичных условиях (растворитель, добавленные вещества, температура). Следует предостеречь от возможных осложнений, вызванных протеканием процессов в клетке растворителя (в некоторых типах реакций генерирования радикалов) и образованием ионных пар (в некоторых типах реакций сольволиза).

28.1.2. Катодные процессы

Катодные процессы протекают путем последовательных переносов электронов от электрода к субстрату; в большинстве случаев они сопровождаются включенными и(или) последующими реакциями с электрофилами в растворе. Для сравнения с ними следует рассмотреть следующие типы гомогенных реакций: процессы восстановления с переносом электронов восстановителями, например ион-радикалами и сольватированными электронами, для проведения восстановления растворяющимися металлами (см. гл. 25); другие реакции восстановления, продукты которых аналогичны продуктам, образующимся при сравниваемых катодных процессах, например при фотохимическом восстановлении; реакции, не являющиеся процессами восстановления, но в ходе которых генерируются интермедиаты того же вида, что и в анодных процессах, например, нейтральные радикалы, карбанионы и карбены.

Восстановление с переносом электрона. Гомогенные реакции восстановления с переносом электрона обычно представляют собой реакции восстановления с помощью анион-радикала [13] или дианиона [21]. Так, механизм реакции нафталинида натрия с алкилгалогенидами [22] аналогичен механизму, предложенному для катодного восстановления галогенида, т. е. на первой стадии происходит перенос электрона на галогенид и образование анион-радикала, который в свою очередь быстро расщепляется с образованием нейтрального радикала и иона галогенида; на второй стадии нейтральный радикал восстанавливается до карбаниона, который протонируется растворителем.

Механизмы восстановления алкилтолуолсульфонатов нафталинидом натрия [23] и восстановления их на катоде [24] подобны друг другу, причем в обоих случаях результатом является разрыв связи сера — кислород и образование соответствующих спиртов.

Для моделирования электродных процессов могут быть полезны гетероциклические анион-радикалы [25].

Другие процессы восстановления. Гомогенные процессы восстановления, которые протекают по механизмам, отличным от механизмов прямого переноса электрона, обычно не похожи на катодные процессы. Однако некоторые реакции фотохимического восстановления использовали для сравнения с электрохимическими процессами; особенно поразительным и показательным случаем является фотохимическое и электрохимическое образование пинаконов из ароматических кетонов; стереохимия продуктов почти идентична в обоих случаях. В сочетании с другими экспериментальными фактами это позволяет предположить, что сочетание радикалов в катодном процессе должно происходить в растворе, а не на поверхности электрода (см. гл. 29).

Процессы без восстановления. Для сравнения с катодными реакциями безусловный интерес представляют гомогенные реакции образования нейтральных радикалов или карбанионов. Однако следует помнить о возможных осложнениях например, в вопросе о природе взаимодействия карбанион — противоион (образование ионной пары или ковалентное связывание).

* *
*

Сравнение с гомогенными процессами может значительно помочь при объяснении механизма электрохимической реакции. Если это возможно, то для сравнения следует выбрать несколько гомогенных реакций, желательно с различными типами механизмов (например, одна реакция с переносом электрона, а другая — без окисления или восстановления). Если смеси продуктов качественно идентичны, то это дает веский довод для утверждения, что механизмы реакций подобны. Количественное совпадение распределения продуктов реакции может указывать на то, что по крайней мере некоторые интермедиаты живут достаточно долго для того, чтобы последующие реакции в электрохимических процессах могли происходить в объеме электролита. Для реакций, протекающих через очень коротко живущие интермедиаты, по причинам, указанным выше, нельзя ожидать такого согласия.

28.2. Электрохимические и альтернативные методы синтеза

В органическом синтезе выход продуктов не является единственным важным фактором. Для сопоставления электрохимического метода с альтернативными методами органического синтеза необходимо также учитывать число стадий, необходимых для превращения исходного вещества в продукт реакции, легкость проведения реакции, эффективность потребления энергии, проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды и т. д. В этом разделе электрохимические и химические реакции

сравниваются с этих точек зрения. Поскольку число реакций, применяемых в органическом синтезе, чрезвычайно велико, для сравнения выбраны три типичные разновидности реакций: замещение в ароматическом ядре, перемена полярности реагентов и окисление.

28.2.1. Замещение в ароматическом ядре

Химические реакции замещения в ароматическом ядре могут быть классифицированы как реакции электрофильного (уравнение 28.11) и нуклеофильного (уравнение 28.12) замещения.

$$ArH + E^+ \longrightarrow ArE + H^+ \qquad (28.11)$$

$$ArX + Nu^- \longrightarrow ArNu + X^- \qquad (28.12)$$

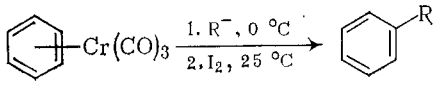
Электрофильное замещение является обычной химической реакцией, тогда как нуклеофильное замещение ограничено тем случаем, когда ароматическое ядро имеет стабилизирующие анион группы и легко отделяющуюся группу X^-. Среди электрохимических реакций, за исключением реакции замещения протонами, аналогичная реакция электрофильного замещения встречается весьма редко. Обычно наблюдаемая реакция анодного замещения ароматических соединений может быть описана как процесс *ECEC* (уравнение 28.13).

$$ArH \xrightarrow{-e} [ArH]^{+\bullet} \xrightarrow{Nu^-} [ArHNu]\bullet \xrightarrow{-e} [ArHNu]^+ \xrightarrow{-H^+} ArNu \qquad (28.13)$$

На основании вышесказанного можно утверждать, что обычные химические реакции замещения в ароматическом ядре относятся к реакциям электрофильного замещения, тогда как электрохимические реакции являются аналогами нуклеофильного замещения. Однако изучали и разновидности нуклеофильного замещения в химических процессах. Среди классических методов хорошо известны реакции с использованием в качестве окислителей тетраацетата свинца [26] или солей церия(IV) [27], хотя эти реакции не всегда пригодны для органического синтеза. В последнее время большое внимание привлекали реакции замещения в ароматическом ядре, сопровождающиеся процессом переноса электрона. Типичный пример реакции $S_{RN}1$ (уравнение 28.14) приведен в работе [28].

$$ArX \xrightarrow{+e} [ArX]^{-\bullet} \xrightarrow[-X^-]{} Ar\bullet \xrightarrow{Nu^-} [ArNu]^{-\bullet} \xrightarrow{ArX} ArNu + [ArX]^{-\bullet} \qquad (28.14)$$

Образование комплексов ароматических соединений с переходными металлами представляет собой эффективный метод осуществления нуклеофильного замещения в ароматическом ядре (уравнение 28.15) [29].

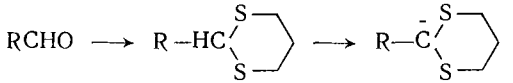


(28.15)

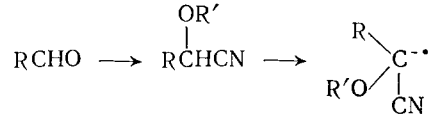
При проведении этих реакций еще встречаются некоторые трудности, которые необходимо преодолеть прежде, чем эти реакции могут быть приняты как полезные методы в органическом синтезе, однако все же очевидно, что реакции нуклеофильного замещения можно считать обычными химическими реакциями, а не исключительной особенностью, присущей электрохимическим реакциям. Однако, поскольку электрохимические реакции нуклеофильного замещения протекают с хорошими выходом и селективностью, то без сомнения электрохимический метод станет одним из наиболее перспективных способов введения нуклеофильных групп в ароматическое ядро. Хотя электрохимические реакции имеют несомненные преимущества при окислении гетероароматических соединений типа фурана, однако реакции замещения ароматических соединений (ацетоксилирование, алкоксилирование, цианирование и др.) протекают еще с недостаточно удовлетворительными выходами и селективностью для того, чтобы их можно было использовать в органическом синтезе. Тем не менее, электрохимические реакции замещения органических соединений обладают рядом таких важных особенностей, как уникальная ориентация продукта реакции, легкость проведения реакции и т. д., вследствие чего этот метод является одним из важнейших при проведении реакций замещения в ароматическом ядре.

28.2.2. Перемена полярности реагентов

За исключением реакций неполярных свободных радикалов реакции органических соединений обычно протекают между электрофильными (E) и нуклеофильными (Nu) реагентами. Реакция между E и E или между Nu и Nu возможна только в том случае, когда полярность одного из реагентов может быть обращена, и, следовательно, эта реакция становится реакцией между Nu и E. Это явление получило название «перемены полярности» (umpolung), хотя обычно в ходе химической реакции этот процесс протекает не так уж просто. Примерами реакций, происходящих с переменой полярности реагента, являются образование реактивов Гриньяра из алкилгалогенидов, образование тиоацеталей или α-алкоксинитрилов из альдегидов (уравнения 28.16, 28.17) [30, 31].



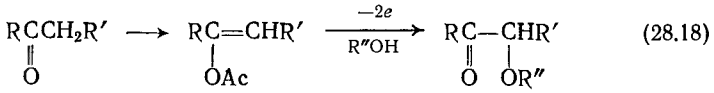
(28.16)



(28.17)

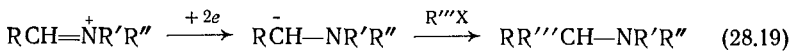
Электрофильный характер алкильных групп в алкилгалогенидах при образовании реактивов Гриньяра изменяется на

нуклеофильный; то же происходит в реакциях (28.16), (28.17): первоначально электрофильные карбонильные группы превращаются в нуклеофильные группы. Как уже упоминалось, при образовании комплексов арен — металл из ароматических соединений и переходных металлов [29] также происходит перемена полярности реагентов. Как показывают эти примеры, для обычных химических реакций не существует универсального метода перемены полярности реагентов. В электрохимических же реакциях активные вещества обычно генерируются в процессе переноса электрона между субстратом и электродом таким образом, что в результате удаления электрона от Nu или присоединения электрона к E происходит перемена полярности реагентов. Поэтому можно утверждать, что при электрохимических реакциях в основном происходит перемена полярности. Например, реакции восстановительной димеризации акрилонитрила [32], окислительной димеризации эфира енола [33] и анодного замещения органических соединений протекают благодаря электрохимической перемене полярности реагентов. В реакциях введения алкокси- или ацилоксигрупп в α-положение карбонильных соединений при анодном окислении соответствующих эфиров енолов (уравнение 28.18) [34] и реакциях алкилирования солей аммония при катодном восстановлении (уравнение 28.19) [35] ключевой стадией также является электрохимическая перемена полярности реагентов.



(28.18)

$R'' =$ алкил, ацил

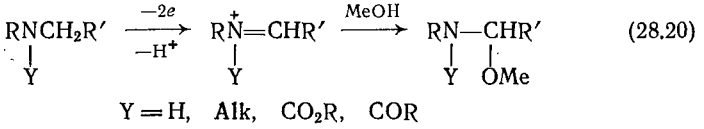


(28.19)

Существует множество электрохимических реакций, в которых перемена полярности играет важную роль, поэтому очевидно, что электрохимические превращения являются несомненно лучшим методом достижения перемены полярности реагентов.

28.2.3. Окисление

Реакция окисления — одна из наиболее важных реакций органического синтеза. Основная разница между химическим и электрохимическим окислением состоит в том, что при химическом окислении обычно необходим окислитель, тогда как при электрохимическом окислении удаление электрона от субстрата происходит на аноде без использования каких-либо окислителей. Хотя само использование окислителей не всегда является недостатком для органического синтеза, однако окислители часто дороги, опасны, ядовиты и загрязняют окружающую среду. Таким образом, электрохимическое окисление является идеальным методом окисления. Однако некоторые соединения, для окисления которых необходимо использование сильных окислителей, не могут быть окислены электрохимически из-за ограниченности доступного интервала анодных потенциалов, которые в обычных растворах электролитов не превышают 2,5 В (отн. нас. КЭ). Достоинством электрохимического окисления является возможность проведения уникальных реакций. Типичными примерами могут служить реакции окисления аминов и их производных. Окисление аминов с помощью обычных окислителей не является удачным методом получения желаемых продуктов, хотя имеются некоторые исключения из этого правила, например окисление третичных аминов ацетатом ртути(II) [36], диоксидом марганца [37], фотохимически [38] или некоторыми химическими окислителями типа диоксида хлора [39], включающие перенос электрона. При электрохимическом окислении аминов или их производных образуется промежуточный ион иммония, который может быть захвачен нуклеофильными растворителями, например метанолом, образуя с большим выходом продукт присоединения (уравнение 28.20) [40, 41]. Продукты этой реакции — производные α-метоксиамина — представляют собой весьма перспективные полупродукты для органического синтеза.



(28.20)

Y = H, Alk, CO_2R, COR

Другим интересным примером, связанным с особенностями электрохимического метода, является окисление гликолей и их эфиров. Окисление простых спиртов до соответствующих карбонильных соединений успешно осуществляется химически с помощью окислителей, а для проведения этого процесса электрохимически обычно нужны специальные условия. Однако химическое окисление гликолей и их эфиров возможно только в случае *цис*-гликолей и требует довольно специфичных окислителей. Электрохимическое окисление весьма перспективно и эффективно не только для гликолей, но и для их эфиров [42].

* *

Сравнение химических и электрохимических реакций с точки зрения их пригодности для целей органического синтеза достаточно сложно и многопланово в зависимости от отправных точек, выбранных для сравнения. Например, исходя из требований промышленности, основное внимание может уделяться проблемам экономики, легкости проведения процесса и уменьшению количества загрязнений, тогда как с точки зрения научного успеха наиболее важны новизна процесса, приводящего к достижению намеченной цели. Назначение органического синтеза, использующего электрохимические методы, однако состоит не в конку-

ренции с уже имеющимися химическими методами, а в том, чтобы создать новые процессы, проведение которых химическими методами невозможно или очень трудно.

Библиографический список

1. Билевич Е. А., Охлобыстин О. Ю.//Усп. хим. 1968. Т. 37. С. 2162.
2. См. обзоры: (а) C. E. H. Bawn, F. A. Bell, and A. Ledwith, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 599 (1968); F. Effenberger and O. Gerlach, Tetrahedron Lett., 1669 (1970); (б) F. A. Bell, A. Ledwith, and D. Sherrington, J. Chem. Soc. C, 2719 (1969); (в) P. Beresford and A. Ledwith, Chem. Commun., 15 (1970); (г) Y. Murata and H. J. Shine, J. Org. Chem., *34*, 3368 (1969); (д) H. J. Shine and Y. Murata, J. Am. Chem. Soc., *91*, 1872 (1969); (е) E. T. Kaiser and L. Kevan, eds., *Radical Ions*, Wiley-Interscience, New York, 1969; (ж) J. F. Garst and J. T. Barbas, Tetrahedron Lett., 3125 (1969); and (з) M. Szwarc, Prog. Phys. Org. Chem., *6*, 323 (1968).
3. L. Eberson, J. Am. Chem. Soc., *89*, 4669 (1967).
4. E. Bernhardsson, L. Eberson, K. Nyberg, and B. Rietz, Acta Chem. Scand., *25*, 1224 (1971).
5. S. Goldschmidt, W. Leicher, and H. Haas, Liebigs Ann. Chem., *577*, 153 (1952); see also Ref. 16.
6. W. F. Pickering, Rev. Pure Appl. Chem., *16*, 185 (1966).
7. For leading references, see I. M. Goldman, J. Org. Chem., *34*, 3289 (1969).
8. For leading references, see R. Konaka, S. Terabe, and K. Kuruma, ibid., *34*, 1334 (1969).
9. P. Andrulis, Jr., M. J. S. Dewar, R. Dietz, and R. L. Hunt, J. Am. Chem. Soc., *88*, 5473 (1966).
10. E. I. Heiba, R. M. Dessau, and W. J. Koehl, Jr., ibid., *91*, 6830 (1969).
11. L. A. Hull, G. T. Davis, and D. H. Rosenblatt, ibid., *91*, 6247 (1969).

11a. K. Torssell, Ark. Kemi, *31*, 401 (1969).

11b. T. Shono, I. Nishiguchi, and R. Oda, Tetrahedron Lett., 373 (1970).

12. H. Schäfer and E. Steckhan, Angew. Chem., *81*, 532 (1969).
13. L. Eberson, S. Gränse, and B. Olofsson, Acta Chem. Scand., *22*, 2462 (1968).
14. D. Walker and J. D. Hiebert, Chem. Rev., *67*, 153 (1967).
15. H.-D. Becker, J. Org. Chem., *34*, 1203 (1969).

15a. M. Wilk and U. Hoppe, Liebigs Ann. Chem., *727*, 81 (1969).

16. L. Eberson, in *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters* (S. Patai, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1969, Chap. 2.
17. P. Kovacic, C. G. Reid, and M. E. Kurz, J. Org. Chem., *34*, 3303 (1969), and earlier papers of this series.
18. S. Tsutsumi and K. Koyama, Discuss. Faraday Soc., *45*, 247 (1968); L. Eberson and S. Nilsson, ibid., *45*, 242 (1968).
19. R. L. Letsinger and J. H. McCain, J. Am. Chem. Soc., *88*, 2884 (1966).
20. L. Eberson and S. Nilsson, unpublished results.
21. J. Jagur-Grodzinski and M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., *91*, 7594 (1969).
22. См. сс. [2ж].
23. W. D. Closson, P. Wriede, and S. Bank, J. Am. Chem. Soc., *88*, 1581 (1969).
24. P. Yousefzadeh and C. K. Mann, J. Org. Chem., *33*, 2716 (1968).
25. B. Angelo, Bull. Soc. Chim. Fr., 1710 (1969).
26. R. Criegee, in *Oxidation in Organic Chemistry* (K. B. Wiberg, ed.), Part A, Academic Press, New York, 1965, p. 335; *Newer Method of Preparative Organic Chemistry* (W. Fœrst, ed.), Vol. II, Academic, New York, 1963, p. 367.
27. W. H. Richardson, in *Oxidation in Organic Chemistry* (K. B. Wiberg, ed.), Part A, Academic, New York, 1965, p. 243.
28. J. F. Bunnett, Acc. Chem. Res., *11*, 423 (1978).
29. M. F. Semmelhack, in *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, Elsevier, New York, 1976, pp. 361—395.

30. D. Seebach and M. Kolb, Chem. Ind., 7, 687 (1974).
31. G. Stork and L. Maldonado, J. Am. Chem. Soc., *93*, 5286 (1971).
32. M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *111*, 215 (1964).
33. H. Schäfer and E. Steckhan, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., *8*, 518 (1969).
34. T. Shono, Y. Matsumura, and Y. Nakagawa, J. Am. Chem. Soc., *96*, 3532 (1974).
35. T. Shono, K. Yoshida, K. Ando, Y. Usui, and H. Hamaguchi, Tetrahedron Lett., 4819 (1978); T. Shono, Y. Usui, and H. Hamaguchi, ibid., *21*, 1351 (1980); T. Shono, Y. Usui, T. Mizutani, and H. Hamaguchi, ibid., *21*, 3073 (1980).
36. H. O. House, in *Modern Synthetic Chemistry*, 2nd ed., W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1972, pp. 401—407.
37. H. B. Henbest and M. J. U. Stratford, J. Chem. Soc. C, 995 (1966).
38. F. D. Lewis and Tong-Ing Ho, J. Am. Chem. Soc., *102*, 1751 (1980).
39. L. A. Hull, W. P. Giordano, O. H. Rosenblatt, G. T. Davis, C. K. Mann, and S. B. Milliken, J. Phys. Chem., *73*, 2147 (1969); L. A. Hull, G. T. Davis, D. H. Rosenblatt, and C. K. Mann, ibid., *73*, 2142 (1969).
40. T. Shono, H. Hamaguchi, and Y. Matsumura, J. Am. Chem. Soc., *97*, 4264 (1975).
41. J. E. Barry, J. Finkelstein, E. A. Mayeda, S. D. Ross, J. Org. Chem., *39*, 2695 (1974).
42. T. Shono, Y. Matsumura, T. Hashimoto, K. Hibino, H. Hamaguchi, and T. Aoki, J. Am. Chem. Soc., *97*, 2546 (1975).

ГЛАВА 29. СТЕРЕОХИМИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ*

Я. Андерсон, Дж. Стоккер, Л. Хорнер

Изучение стереохимии органических реакций все еще остается одним из наиболее мощных и широко используемых методов изучения механизма реакций, протекающих в гомогенных средах. В большинстве случаев решающие доказательства правильности предполагаемого механизма реакции могут быть получены при стереохимических исследованиях, в то время как использование для этой цели других методов может быть затруднено или давать неоднозначные результаты.

Хотя положение в целом постепенно меняется, но до сих пор сообщения об исследованиях стереохимии электродных процессов появляются относительно редко [1], по-видимому, из-за того, что интерпретация стереохимических результатов электродной реакции представляет собой сложную задачу, сопряженную с решением ряда теоретических вопросов. Поэтому сделать заключение о механизме электродной реакции на основании результатов стереохимического исследования обычно не удается. Предположение, что взаимодействие, существующее между адсорбированными на электродной поверхности молекулами, сказывается на стереохимии процесса и, следовательно, может быть обнаружено и проанализировано, обладает большой привлекательностью. Даже в довольно ограниченном объеме публикаций, рассмотренных в данной главе, содержится множество примеров

* Разделы 29.1—29.5 написаны Я. Андерсоном и Дж. Стоккером, разд. 29.6 — Л. Хорнером.

такого рода анализа. Во многих случаях это позволяет дать разумное объяснение полученным данным. Однако наилучшим напоминанием о положении дел в данной области и своего рода предостережением могут служить приведенные ниже высказывания.

«Хотелось бы подчеркнуть, что основные положения предшествующей дискуссии о наиболее предпочтительной ориентации молекулы при подходе к поверхности электрода требуют дополнительного рассмотрения с точки зрения механизма реакции, и их не следует считать истинными только потому, что они вносят подобие порядка в конкретный набор данных. Прежде чем приступить к детальному анализу механизма электродной реакции, необходимо располагать сведениями о типе переноса частиц во внутренней части двойного слоя, о химических процессах, предшествующих переносу электрона (если таковые имеются), об ориентации частиц в момент реакции, о структуре и стереохимии переходного состояния, о реакциях, протекающих после переноса электрона и о переносе продукта от поверхности электрода. Нет ни одного электрохимического процесса с участием органических соединений, в случае которого имелась бы столь полная информация об электродной реакции» [2].

«По нашему мнению, предложенные ранее детальные модели, учитывающие роль поверхности электрода и в асимметрической индукции, основаны исключительно на воображении» [3].

Если даже на настоящем уровне знаний результаты исследования стереохимии электродных реакций органических соединений и не могут быть полезны при обсуждении механизма процессов, то имеется ряд причин практического характера, побуждающих нас развивать исследования в данной области. Во-первых, электрохимические реакции могут приводить к соотношению изомеров, которое, существенно отличается от соотношения, получаемого в аналогичных гомогенных реакциях, и, следовательно, они представляют препаративный интерес. Во-вторых, соответствующим образом используемый электрод сам может выступать в качестве источника асимметрии или может быть превращен в него в результате адсорбции на его поверхности оптически активного электрохимически индифферентного вещества (молекулы растворителя или иона фонового электролита), благодаря чему появляется возможность наведения оптической активности в образующемся продукте или продуктах. Реакции такого типа представляют существенный интерес с точки зрения проведения асимметрического синтеза, так как в этом случае, по крайней мере в принципе, для превращения неограниченного количества оптически неактивного субстрата в оптически активный продукт достаточно лишь ограниченного количества оптически активного вещества.

В данной главе будут затронуты обе стороны вопроса: выход различных в стереохимическом отношении продуктов, образующихся в электродном процессе, и приводимые исследователями

объяснения результатов, в которых наличие электрода рассматривается как важный и даже решающий фактор. Именно установление того, в какой степени наличие электрода влияет на протекание реакции, является основной задачей стереохимических исследований. В ранних работах часто принимали, что решающим фактором, определяющим стереохимический выход реакции, является адсорбция молекул субстрата. Однако обнаружить предполагаемое влияние электрода на процесс во многих случаях не удавалось, и постепенно стало ясно, что хотя адсорбция и может в определенных случаях играть важную роль, но происходит это далеко не всегда (тем не менее адсорбцию нередко привлекают для объяснения результатов только на том основании, что стадия адсорбции тем или иным образом может быть включена в обычный механизм; см. также разд. 29.5). Расширение наших представлений о том, в каких случаях адсорбция действительно влияет на стереохимию процесса и в каких нет, все еще остается актуальной задачей. Одним из возможных подходов к решению этой проблемы является использование электродов с полимерным покрытием, методы получения и физико-химические свойства которых являются в настоящее время объектом многочисленных исследований. Следует ожидать, что в свое время появятся также работы, посвященные использованию этих электродов и стереохимии протекающих на них электрохимических реакций, и это, несомненно дает дополнительную информацию об адсорбционных эффектах.

Необходимо иметь в виду, что при рассмотрении стереохимии электрохимической реакции обычно исходят из предположения о полном отсутствии изменений в геометрии молекулы вплоть до момента разрыва и образования связей. В то же время следует признать, что перенос электрона может сопровождаться существенными изменениями геометрии и энергии связей молекулы со всеми вытекающими отсюда последствиями для стереохимии ее реакций [4а]. К сожалению, этот важный аспект проблемы еще недостаточно исследован.

29.1. Роль адсорбции в ориентации молекул субстрата

Первая из рассматриваемых здесь проблем заключается в том, чтобы сделать обоснованные предположения относительно возможной роли электродной поверхности в ориентации молекулы субстрата в процессе реакции, т. е. ответить на вопрос о том, необходима ли для прохождения реакции адсорбция молекулы на поверхности электрода в определенной ориентации [4б]? С этой целью полезно попытаться разграничить возможное влияние физической адсорбции, т. е. адсорбции, обусловленной действием ван-дер-ваальсовых сил между молекулой субстрата и поверхностью электрода, и хемосорбции, при которой имеет место существенное перекрывание орбиталей субстрата и электрода.

29.1.1. Физическая адсорбция

Рассмотрение адсорбции с чисто электростатических позиций приводит к заключению, что молекула, подходящая к электроду, должна быть ориентирована по отношению к нему таким образом, чтобы энергия электростатического взаимодействия была максимально низкой. Так, например, диполь будет пытаться сориентироваться по отношению к отрицательно заряженной поверхности таким образом, чтобы его положительный конец был направлен к электроду, а отрицательный — удален от него на максимально возможное расстояние. С точки зрения стерического взаимодействия представляется вероятным, что молекула будет приближаться к электроду таким образом, чтобы обеспечить минимальное ван-дер-ваальсовское взаимодействие с поверхностью (которую обычно приближенно считают плоской).

Рассуждения такого рода представляют по сути дела экстраполяцию концепций химии гомогенных растворов на гетерогенные реакции, и поэтому достаточно очевидно, что использование подобного подхода имеет серьезные ограничения. В первую очередь встает вопрос о том, действительно ли молекула должна находиться столь близко к поверхности электрода, чтобы упоминавшиеся выше взаимодействия оказали решающее влияние на ее ориентацию? Вполне возможно представить себе ситуацию, когда перенос электрона осуществляется на молекулу, случайным образом движущуюся на определенном расстоянии от электрода, допустим, на расстоянии 1—1,5 нм от поверхности раздела металл — раствор. В качестве примера можно указать, что, по мнению Хэйла [4в], при катодном восстановлении ароматических соединений критическое расстояние, отделяющее молекулу от электрода при переносе электрона, может достигать порядка 1,5 нм и более. Естественно, что в таком случае поверхность электрода не может оказывать никакого ориентирующего влияния.

Не исключена и возможность того, что электрод покрыт слоем электрохимически неактивных частиц растворителя и фонового электролита и что молекулы субстрата занимают некое предпочтительное положение по отношению к этому адсорбированному слою; в таком случае перенос электрона также будет происходить через этот слой.

29.1.2. Хемосорбция

Оценить роль хемосорбции [4б] в ориентации молекулы субстрата в какой-то мере легче, так как необходимым условием хемосорбции является наличие значительного перекрывания орбиталей субстрата и электрода, т. е. имеет место образование слабых химических связей. Как следствие, при этом должен наблюдаться ориентационный эффект, характер которого будет зависеть от симметрии взаимодействующих орбиталей, и молекула субстрата будет располагаться в непосредственной близости к поверхности электрода. Таким образом, остается только установить тип образующейся связи.

В качестве примера можно указать, что полициклические ароматические углеводороды адсорбируются на платине и других металлических анодах, причем энтальпия адсорбции составляет $-25{,}2 \div -42{,}0$ кДж/моль [4г]. Результаты расчетов показывают, что молекулы этих соединений располагаются параллельно поверхности электрода. Предполагают также, что при этом происходит образование связей того же типа, что и в π-комплексах. Если данное предположение верно, то расстояние между молекулой углеводорода и поверхностью электрода должно быть того же порядка, что и расстояние между донором и акцептором электронов в π-комплексах, т. е. около 0,35 нм. Эта модель, хотя и основана на ряде ничем не подтвержденных предположений, позволяет по крайней мере сделать ряд поддающихся экспериментальной проверке выводов даже в тех случаях, когда полностью однозначная интерпретация невозможна.

Предшествующее обсуждение касалось ориентации, которая, как полагают, необходима для первой стадии переноса электрона. Если учесть тот факт, что электродные процессы с участием органических соединений обычно являются многостадийными, включающими ряд химических и электрохимических стадий, то становится очевидным насколько сложной, если вообще выполнимой, является задача использовать аналогичные вышеизложенным рассуждения для всех промежуточных продуктов. В этом случае возникает вопрос об адсорбции радикалов, а также ион-радикалов и других несущих заряд частиц. Поэтому принято считать, что ориентация, необходимая для начальной стадии, полностью или частично сохраняется в процессе последующих стадий, о которых обычно говорится лишь то, что скорость их значительно выше, чем скорость стадий десорбции любых промежуточных соединений.

29.1.3. Критерии оценки роли адсорбции

Одна из наиболее важных проблем, возникающих при попытке установить роль электрода в стереохимии данной электродной реакции, связана с вопросом о том, действительно ли наблюдаемый эффект обусловлен гетерогенным характером процесса. Наиболее естественным путем решения этой проблемы является изучение аналогичной гомогенной реакции с целью установления каких-либо серьезных отличий. В связи с этим встает вопрос о том, какую реакцию следует считать «аналогичной»? Должна ли эта гомогенная реакция включать точно такую же последовательность стадий или достаточно того, чтобы промежуточное соединение, превращающееся в конечные продукты, было одним и тем же в обоих случаях?

Суть этой проблемы можно пояснить на следующем примере (не связанном со стереохимией). Принято считать (см. гл. 22), что окисление метилзамещенных ароматических углеводородов протекает по механизму *ECE*, с образованием в качестве промежуточной частицы карбениевого иона, превращающегося затем в конечный продукт. Для того, чтобы как можно точнее воспроизвести этот механизм в гомогенных условиях, рассмотрим реакцию окисления $ArCH_3$ ионами кобальта [4д] (уравнение 29.1; B — основание, Nu — нуклеофил). В то же время, если нас интересует только гомогенная реакция образования бензильных катионов, мы можем вместо этого использовать процесс сольволиза соответствующего бензилгалогенида.

$$ArCH_3 \xrightarrow{-e} [ArCH_3]^{+\cdot} \xrightarrow[-BH^+]{+B} Ar\dot{C}H_2 \xrightarrow{-e} Ar\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{+Nu^-} ArCH_2Nu \qquad (29.1)$$

Естественно, что первый вариант обладает большей привлекательностью, но возможности его использования довольно ограничены, так как наши представления о гомогенных реакциях переноса электрона с участием органических соединений недостаточно глубоки [4е]. Второй вариант менее удовлетворителен, но все же правомерен, поскольку с его помощью мы можем выяснить, отличается ли генерируемое промежуточное соединение от своего аналога, образующегося в гомогенной среде. Однако интерпретация в этом случае в существенной мере зависит от предположения о том, что ориентация, имеющая место на первой стадии, сохраняется, по крайней мере частично, в ходе последующей реакции.

Другой путь установления роли адсорбции заключается в замене растворителя и материала электрода. Органические молекулы в водных растворах адсорбируются на электроде сильнее, чем в неводных растворителях, и поэтому, если наблюдается тенденция к увеличению степени стереоспецифичности процесса по мере роста концентрации воды, то это можно объяснять влиянием адсорбции. Различные электродные материалы также обладают различным сродством к органическим молекулам (например, нейтральные молекулы адсорбируются на платине сильнее, чем на графите); вследствие этого, проявление определенной тенденции в этом отношении может служить еще одним доказательством того, что фактором, определяющим стереохимию процесса, является адсорбция.

И, наконец, имеется возможность изменять электронные свойства субстрата, хотя данный подход неизбежно сопряжен с использованием более или менее ненадежных предположений. В частности, можно принять, что при анодных процессах способность субстратов адсорбироваться в существенной мере зависит от их π-донорных свойств, поскольку адсорбция происходит путем образования связей с электродом за счет π-электронов. Исходя из этого, следует ожидать, что более сильные π-доноры

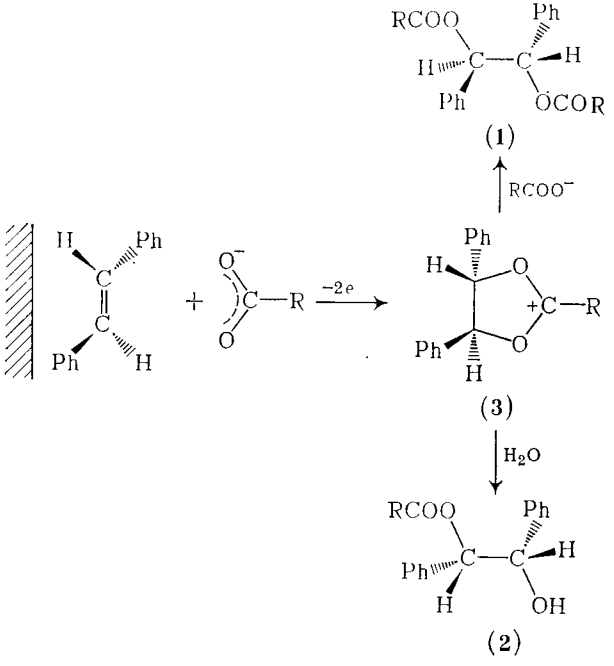
будут адсорбироваться сильнее, чем более слабые, и поэтому влияние электрода на стереохимию реакции будет более заметно в первом из этих случаев.

Приведенное выше обсуждение является не более, чем попыткой предложить возможные подходы к решению проблемы стереохимии в механизме электродных процессов. Как будет видно из приведенных ниже примеров, имеющиеся сведения слишком фрагментарны для того, чтобы дать подробное описание стереохимии какого-либо электродного процесса. В настоящее время можно лишь попытаться выявить в имеющемся экспериментальном материале интересные тенденции, в надежде, что это сможет привести к появлению новых идей, которые в свою очередь будут проверены экспериментально.

29.2. Реакции присоединения

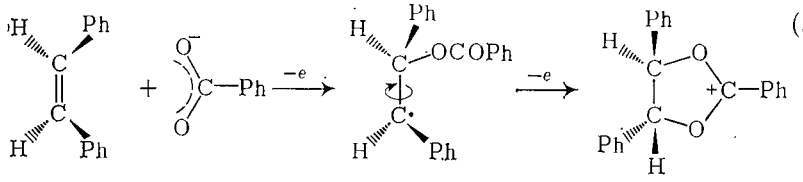
29.2.1. Анодные реакции присоединения по двойным связям углерод—углерод

Имеющиеся данные о стереохимии некоторых реакций анодного присоединения по двойным связям могут служить иллюстрацией сложностей, возникающих при интерпретации такого рода результатов. Анодное окисление *транс*-стильбена [4] в ледяной уксусной кислоте дает преимущественно *мезо*-диацетат (1; R = Me), а в присутствии небольших количеств воды — *трео*-гидроксиацетат (2; R = Me). Эти результаты были объяснены образованием в результате контролируемой адсорбцией



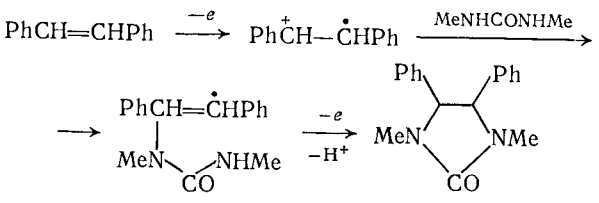
(29.2)

реакции иона (3; R = Me), дальнейшие превращения которого приводят к конечным продуктам (уравнение 29.2). Однако в ходе последующих исследований [5] было показано, что как *цис*-, так и *транс*-стильбены при электролизе в ацетонитриле, содержащем ион бензоата, дают смесь соединений (1; R = Ph) и (2; R = Ph), и, следовательно, образование иона (3) должно происходить в две стадии, благодаря чему появляется возможность вращения (уравнение 29.3) и образования из *цис*-стильбена термодинамически более стабильного *транс*-иона. Вполне вероятно, что это может быть отнесено и к реакциям в уксусной кислоте, и, следовательно, их стереохимия обусловлена не адсорбцией, а термодинамической стабильностью промежуточных частиц.



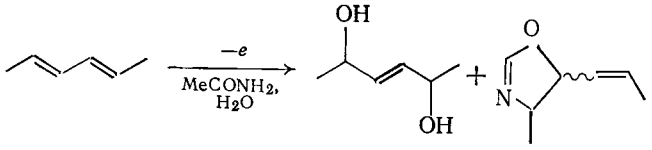
(29.3)

Аналогичные стереохимические результаты были получены при анодном присоединении диметилмочевины к различным олефинам [6]. *транс*-Стильбен в этом случае дал равные количества *цис*- и *транс*-имидазолидинонов (уравнение 29.4).



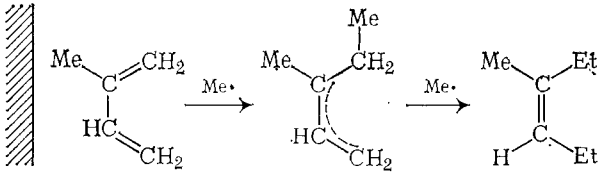
(29.4)

Известно довольно много реакций анодного 1,*n*-присоединения различных веществ (вода, метанол, этиленгликоль, карбоксилаты, мочевина, амины, нитрилы) к ненасыщенным системам. В частности, показано [7—9а], что в случае диенов протекают реакции как 1,2-, так и 1,4-присоединения, но стереохимия этих процессов подробно не исследована. Известно лишь, что при 1,4-присоединении образующаяся между атомами C=2 и C=3 двойная связь имеет *транс*-конфигурацию, тогда как 1.2-циклоприсоединение приводит к смеси *цис*- и *транс*-продуктов (уравнение 29.5) (кроме них образуются и другие продукты) [9].



(29.5)

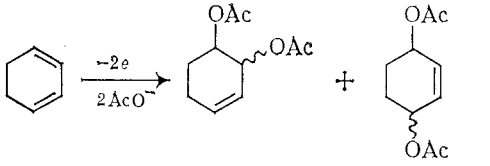
Образующаяся двойная связь обычно имеет *транс*-конфигурацию; исключением, по-видимому, является только реакция анодного присоединения метильного и этильного радикалов к бутадиенам-1,3 [10]. Метильный радикал в этом процессе образуется в результате анодного окисления в метаноле ацетат-иона (см. гл. 11). В случае бутадиена единственным продуктом 1,4-присоединения является *транс*-гексен-3, в то время как изопрен дает только *цис*-3-метилгексен-3. Для объяснения этих результатов было принято, что диен в момент взаимодействия с радикалом адсорбирован на электроде (уравнение 29.6) в наиболее стабильной конформации (*s-транс*-форма для бутадиена и *s-цис*-форма для изопрена). Вследствие этого образующийся аллильный радикал имеет вполне определенную стереохимию, которая сохраняется достаточно долго для того, чтобы присоединение второго радикала протекало стереоспецифически.



(29.6)

В других реакциях присоединения, например в реакции присоединения двух метокси- [7] или ацетоксигрупп [9а], изопрен ведет себя так же, как бутадиен и дает продукт с двойной связью, имеющей *транс*-конфигурацию.

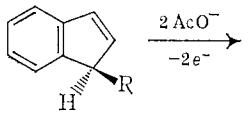
При присоединении метильного радикала к циклогексадиену-1,3, в котором единственно возможной является *s-цис*-конфигурация двойных связей, образуются как *цис*-, так и *транс*-изомеры [8]. Последнее может служить указанием на то, что присоединение второго радикала происходит в растворе. Аналогичная смесь изомеров образуется и в реакциях присоединения к другим циклическим системам [9а, 12, 13]. В качестве примера ниже приведена реакция присоединения двух ацетоксигрупп [13] (уравнение 29.7). Поскольку к таким же стереохимическим результатам приводит и окисление тетраацетатом свинца, то, следовательно, нет никаких оснований предполагать, что электрод влияет на стереохимию процесса.



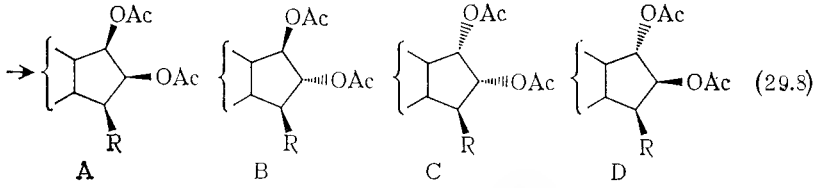
цис:*транс* ≈ 1:3 *цис*:*транс* ≈ 1:1 (29.7)

С целью выяснения влияния электрода на стереохимию анодных реакций присоединения было предпринято специальное

исследование [14]. В качестве объекта стереоспецифического ацетоксилирования (уравнение 29.8), проводившегося с использованием угольного анода, было выбрано соединение (4), так как оно обладает плоской структурой, а наличие заместителя в соответствующем положении приводит к тому, что одна из «сторон» молекулы становится явно более предпочтительной для взаимодействия с электродом. При наличии влияния электрода суммарный выход продуктов A и B, образующихся в результате *цис*-ацетоксилирования (по отношению к R) по положению 3, должен превышать выход продуктов C и D, причем в тем большей степени, чем больше размер заместителя R. Однако приведенные ниже результаты в сочетании с тем фактом, что полученные соотношения изомеров близки к соотношениям, наблюдаемым при гомогенной реакции окисления ионами кобальта(III) свидетельствуют об отсутствии влияния электрода:



(4)

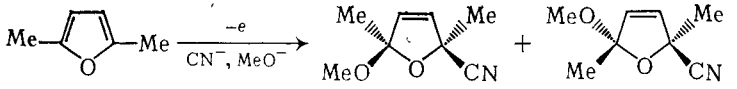


(29.8)

Выход, %

R	A	B	C	D
Me	20	28	52	
Et	12	12	44	9
Pr-*изо*	2	2	55	2
Bu-*трет*	0	0	62	1

Показано [15], что при реакции 1,4-присоединения метоксигрупп к 2,5-диметилфурану *цис*- и *транс*-2,5-диметил-2,5-диметоксигидрофураны образуются в равных количествах, что полностью совпадает с результатами соответствующей химической реакции в гомогенной среде. В этом отношении данный процесс резко отличается от анодной реакции смешанного 1,4-присоединения одной метокси- и одной цианогрупп к 2,5-диметилфурану на платиновом аноде. В ранних работах [16] предполагалось отсутствие какого-либо влияния электрода на протекание данного процесса, однако последующее более детальное исследование привело к обратному выводу [7]. Было установлено, что соотношение *цис*- и *транс*-продуктов (уравнение 29.9) зависит от концентрации субстрата и достигает максимального значения (2,89 : 1) в наиболее разбавленных растворах. Введение в раствор ароматических соединений также сопровождается понижением селективности процесса. Полученные результаты могут быть объяснены, если предположить, что присоединение обычно происходит непосредственно у поверхности электрода. Присутствие же в растворе сильно адсорбирующихся молекул (в том числе и исходного фурана!) препятствует этому. В такой ситуации реакция присоединения будет протекать в объеме раствора, а соотношение *цис*- и *транс*-изомеров будет стремиться к равновесному значению (1,42 : 1). При использовании угольного анода такое явление не наблюдается и соотношение изомеров близко к равновесному.



(29.9)

В аналогичной реакции с участием 2,3-диметилтиофена отношение *цис*- и *транс*-изомеров было равно 2,3 [18], но влияние концентрации исследовано не было. Присоединение цианогрупп к метилпирролам происходит по положениям 2 и 5 (стереохимическое соотношение 4 : 1), но образующиеся продукты нестабильны и легко превращаются в цианометилпирролы [19].

29.2.2. Катодные реакции присоединения по кратным связям углерод—углерод

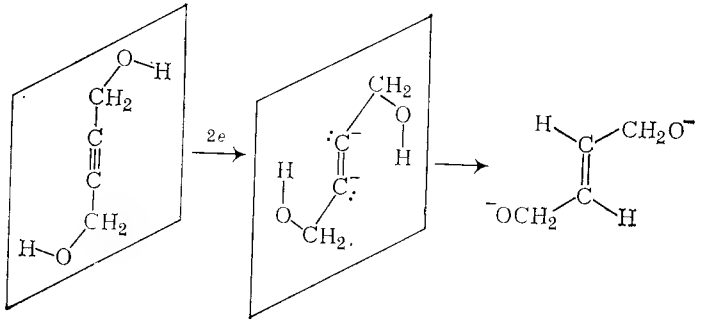
Число работ, посвященных исследованию процесса восстановления кратных связей углерод — углерод, постоянно растет. Это обусловлено отчасти поиском эффективных реакций гидрирования, осуществление которых обычными методами затруднено (например, из-за наличия конкурирующих реакций восстановления других функциональных групп в молекуле), а отчасти попытками разработать способы получения термодинамически менее стабильных изомеров.

Необходимо различать два механизма данного процесса: прямое и непрямое восстановление. Первый из них предполагает непосредственный перенос электрона от катода к субстрату, тогда как при непрямом восстановлении в процессе участвуют промежуточные генерируемые на электроде частицы (например, сольватированный электрон), которые и являются истинным восстановителем по отношению к субстрату. Можно возразить, что непрямые электрохимические реакции более корректно рассматривать как гомогенные реакции и поэтому их не следует обсуждать в данной монографии. Однако в ряде случаев было установлено, что имеется различие в продуктах, образующихся при непрямом электровосстановлении и обычном гомогенном восстановлении.

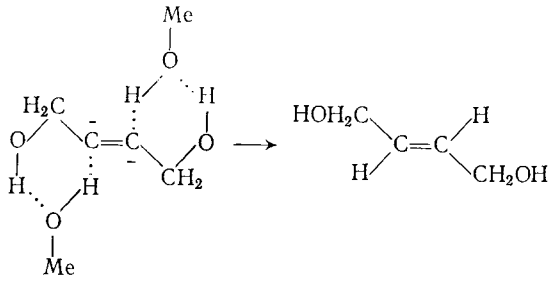
Ацетилен. Типичным случаем непрямого восстановления является процесс с участием сольватированных электронов, образование которых наиболее легко происходит при использовании

в качестве растворителей аминов. Примером может служить восстановление диалкилацетиленов на ртутном катоде в метиламине, содержащем хлорид лития [20]. Основным продуктом во всех случаях является *транс*-олефин (выход >92 %), что совпадает с результатами восстановления металлическим литием в метиламине (где, как известно, происходит образование сольватированных электродов). Ацетилены могут быть также восстановлены и на губчатом никелевом катоде (кадмий, свинец или амальгамированный свинец оказались неэффективны) в этанольном растворе серной кислоты, но в этом случае единственным продуктом реакции являются *цис*-олефины [21]. По-видимому, данная реакция протекает путем присоединения двух атомов водорода на поверхности электрода (т. е. имеет место ситуация, очень напоминающая каталитическое гидрирование).

Восстановление бутин-2-диола-1,4 на ртутном катоде в метаноле, содержащем тетраметиламмонийхлорид, дает только *транс*-бутен-2-диол-1,4, тогда как восстановление соответствующего диацетата приводит к смеси диацетатов *транс*- и *цис*-бутен-2-диолов-1,4 (60 : 40) [22]. В обоих случаях предполагали, что алкин реагирует в адсорбированном состоянии, образуя адсорбированный дианион; тот факт, что диол дает исключительно *транс*-изомер, объясняли внутримолекулярным переносом протона (уравнение 29.10). Однако не следует исключать возможности протонирования молекулой растворителя, связанной с алкином водородной связью (уравнение 29.11).



(29.10)

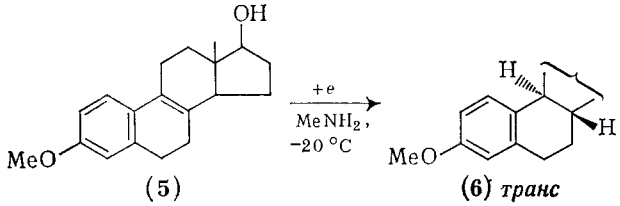


(29.11)

В случае же диацетата принималось, что адсорбированные трансоидная и цисоидная конформации близки по стабильности,

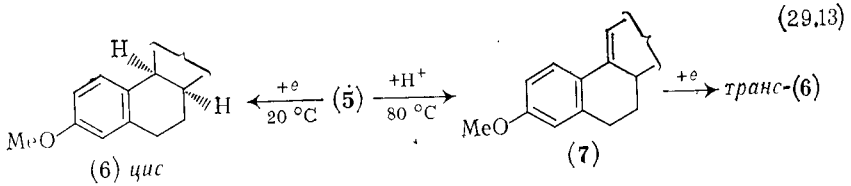
вследствие чего и происходит образование смеси *цис*- и *транс*-ацетатов. Предполагали также, что рассматриваемый процесс восстановления может протекать через первоначальное образование амальгамы тетраалкиламмония, которая восстанавливает алкин [23].

Олефины. Олефины могут быть восстановлены катодно генерируемыми сольватированными электронами. Преимущества этого варианта реакции Берча могут быть продемонстрированы на примере восстановления стероидов [24]. На платиновом электроде в метиламине, содержащем тозилат тетраалкиламмония, при 20 °C было проведено стереоселективное восстановление двойной связи между положениями 8 и 9 эстратетраена (**5**) и получен природный *транс*-эстратриен (**6**). Как и в случае обычного восстановления по Берчу, в данной реакции принимают участие сольватированные электроны [25]. Однако в отличие от неэлектрохимического восстановления ароматическое ядро при этом не затрагивается.



(5) (6) *транс* (29.12)

Высокую стереоселективность и отсутствие побочных продуктов наблюдали при получении *цис*-(**6**) электрокаталитическим гидрированием в кислом спиртовом растворе на электроде с палладиевым покрытием [26]; обычное же каталитическое гидрирование дает большое количество других изомеров. Результаты восстановления в существенной мере зависят от температуры. При 20 °C образуется только *цис*-(**6**), тогда как при 80 °C основным продуктом является *транс*-(**6**). Для объяснения этих результатов было сделано предположение о катализируемой кислотами перегруппировке (**5**)→(**7**) с последующим присоединением водорода и образованием *транс*-(**6**) (уравнение 29.13).



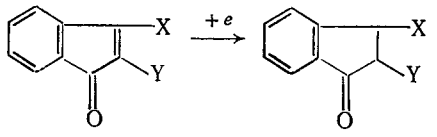
(6) *цис* (7) (29.13)

Были подробно изучены и некоторые вопросы, связанные с прямым катодным гидрированием. Наибольшее внимание было уделено выяснению того, протекает ли прямое гидрирование путем *цис*- или *транс*-присоединения и какие факторы

влияют на соотношение изомеров. В ранних работах часто использовали ациклические соединения, такие, как дианион диметилмалеиновой кислоты и диметиловый эфир диметилмалеиновой кислоты, для которых на ртутном катоде наблюдалось только *цис*-присоединение [27]. В этих же условиях для *цис*- и *транс*-стильбенов соотношение продуктов *цис*- и *транс*-присоединения составляло соответственно 53 : 47 и 70 : 30. Однако было показано [28, 29], что в случае диметилмалеиновой и диметилфумаровой кислот происходит *транс*-присоединение. Причины такого различия в результатах не ясны.

В более поздних работах в качестве объектов исследования были выбраны циклические олефины, отчасти потому, что эти системы имеют более определенную конформацию. Одна из проблем, возникающих во всех исследованиях соединений с двойными связями, заключается в том, что восстановлению подвергаются только активированные, т. е. сопряженные, олефины. Несопряженные олефины не восстанавливаются. Наличие же сопряжения в свою очередь означает, что образующийся при восстановлении карбанион может делокализовать свой заряд по всей сопряженной системе. Это в полной мере относится и к продуктам, образование которых контролируется кинетическими факторами; эти продукты, находясь в кислотно-основном равновесии, полностью превращаются в термодинамически более стабильный продукт.

Была изучена стереохимия процесса восстановления 2,3-дизамещенных инденонов (8) («активированные олефины») при контролируемом потенциале на ртутном катоде в этанольных буферных растворах с различными значениями pH.



(29.14)

(8)

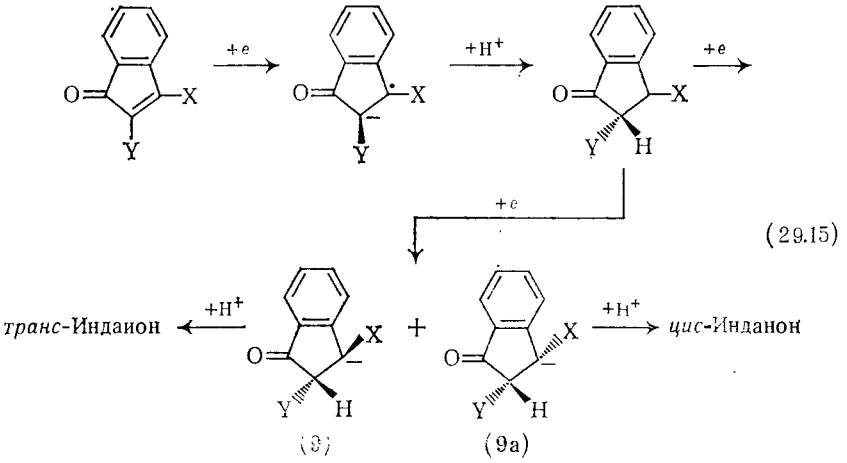
Выходы образующегося *цис*-изомера продукта восстановления при различных pH буферного раствора, используемого в качестве сорастворителя, приведены ниже:

		Выход, % при pH			
X	Y	0	2,8	6	9,3
Ph	Ph	100	90	0	0
Ph	Me	60	90	80	35—60 [a]
Me	Ph	40	40	20	10
Me	Me	40	—	—	35—40 [a]

[a] Выход зависит от потенциала электрода.

Интерпретация этих результатов вызывает определенные трудности. Было отмечено, что потенциал катода оказывает существенное влияние на соотношение выхода *цис*- и *транс*-изомеров (например при X = Y = Ph при pH 9,3 выход *цис*-продукта при —1,20 В составил 35 %, а при —1,35 В он был равен 60 %, однако практически все электролизы проводили при различных потенциалах. Более того, состав среды также не оставался постоянным (50 % этанола при pH 0, 83 % этанола при других значениях pH).

Стереохимические результаты объясняли [30] тем, что в кислой среде на первой стадии образуется енол, таутомерные превращения которого и определяют стереохимию продуктов. В щелочном растворе стереохимические исследования были проведены только в случае, когда Y = Me (при Y = Ph происходит быстрая эпимеризация продукта). Соответственно, при обсуждении стереохимии процесса можно использовать только данные, выделенные более жирным шрифтом. Для объяснения того, почему *цис*-инданон образуется в количествах больших, чем можно было бы ожидать на основании термодинамических соображений, а также почему количество этого изомера увеличивается с ростом отрицательных значений потенциалов, предложена схема (29.15); предполагают, что электрод находится в плоскости, расположенной под молекулой. После переноса первого электрона и протонирования положения 2 со стороны, противоположной электроду, происходит перенос второго электрона и образование соединения (9). Когда протонирование протекает с высокой скоростью, образуется *транс*-инданон; в противном случае возможна инверсия карбанионного центра, которой способствует наличие катодного потенциала, и образование *цис*-инданона. Однако данные, полученные при электровосстановлении галогенпроизводных [30а] (см. гл. 7) не подтверждают предположения об облегчении процесса инверсии под действием электрического поля.

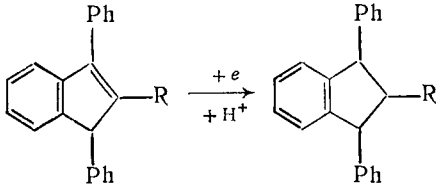


(29.15)

(9) (9а)

Аналогичные соединения, поведение которых не осложнено наличием карбонильной группы, исследованы в работе [31].

Было показано, что гидрирование двойной связи в соединении (**10**; R = Me, Ph) (ДМФА, перхлорат тетрабутиламмония, ртутный катод) дает преимущественно *цис,цис*-инданы (уравнение 29.16). Количество этого изомера возрастает при добавлении доноров протонов (фенол, уксусная кислота). При R = Me наблюдается несколько более низкая селективность, хотя *цис,цис*-изомер все еще остается основным продуктом. (Отмечали, что в щелочном растворе *цис,цис*-изомер может изомеризоваться в *цис,транс*- и *транс,транс*-инданы). По-видимому, в этой реакции происходит *цис*-присоединение протонов с наименее затрудненной в стерическом отношении стороны.

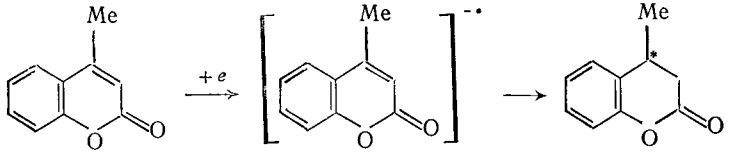


(29.16)

(10)

В свете результатов, полученных при изучении восстановления циклических кетонов до спиртов (см. ниже), представляет интерес повторить рассмотренные выше исследования с использованием других катионов фонового электролита, чтобы выяснить, будет ли это таким же образом влиять на стереохимию, как и в случае восстановления кетонов.

Описан асимметрический синтез, основанный на реакции катодного присоединения водорода [32]. 4-Метилкумарин на ртутном катоде (pH 5—6) в присутствии оптически активного алкалоида был восстановлен до оптически активного 3,4-дигидро-4-метилкумарина. Предполагаемый механизм включает стадию восстановления протонированной формы алкалоида до аминиевого радикала, который затем выступает в качестве донора атома водорода в реакции с радикалом, образовавшимся в результате восстановления ($+1e + IH^+$) кумарина (уравнение 29.17). Рассматривали и другие возможные механизмы данного процесса [33]. По-видимому, эта работа явилась первым электрохимическим исследованием, посвященным наведению оптической активности путем введения в раствор алкалоидов; с тех пор это направление интенсивно и плодотворно развивалось (см. разд. 26.6).



(29.17)

Реакция 1,4-присоединения водорода, протекающая при катодном восстановлении ряда бутадиенов на ртути в метанола,

дает смесь *цис*- и *транс*-олефинов в соотношении, которое ни для одного из них не превышало 3 : 1 [27] (уравнение 29.17а). Предполагают, что процесс протекает через промежуточное адсорбированное соединение, но наблюдаемые эффекты слишком малы, чтобы на основании их можно было бы сделать окончательное заключение. (В то же время, как было показано выше, реакция анодного присоединения к диенам дает *транс*-олефины.)

$$RCH{=}CH{-}CH{=}CHR' \xrightarrow[+H^+]{+e} \underset{\textit{цис}\text{- и }\textit{транс}\text{-}}{RCH_2CH{=}CHCH_2R'} \qquad (29.17a)$$

В реакции катодного присоединения могут участвовать не только протоны, но и другие электрофилы. При восстановлении стильбена без контроля потенциала [34] присоединяются две молекулы CO_2 и образуется *мезо*-2,3-дифенилянтарная кислота (т. е. идет *транс*-присоединение). В то же время при контролируемом потенциале, соответствующем образованию только анион-радикалов стильбенов, происходит как *цис*-, так и *транс*-присоединение [35]. Полученные результаты были объяснены неустановившимся равновесием между различными конформациями анион-радикалов монокарбоксильного производного.

29.2.3. Катодные реакции присоединения по двойной связи углерод—кислород

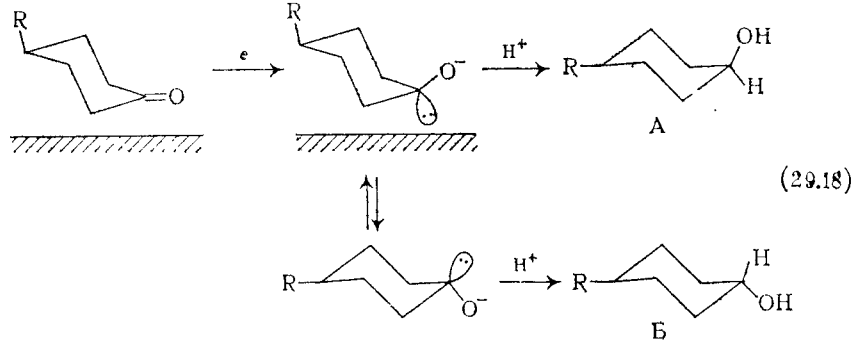
Электрохимическое восстановление карбонильной группы обычно приводит либо к спиртам (мономолекулярная реакция, двухэлектронный процесс), либо к пинаконам (бимолекулярная реакция, одноэлектронный процесс; см. разд. 29.4.1). К наиболее важным исследованиям первого из названных процессов следует отнести работы, в которых с целью получения оптически активных спиртов восстановление проводили в присутствии хирального вещества (см. разд. 29.2.2).

В настоящее время существуют несколько противоречащих друг другу предположений о механизме данного процесса: адсорбция хирального реагента на электроде, приводящая к образованию «хирального элсктрода», наведение под действием электрода оптической активности на находящийся в двойном слое комплекс субстрата с индуктором, и, наконец, классическое наведение оптической активности, не предполагающее влияние электрода.

Стереохимия процесса образования спиртов была изучена на примере циклических кетонов, которые при восстановлении дают пару эпимерных спиртов с гидроксильной группой, находящейся в аксиальном или экваториальном положении. Уже довольно давно было установлено [36], что 2-метилциклогексанон может быть восстановлен на различных катодах и что стереохимия образующегося при этом 2-метилциклогексанола зависит от материала электрода: на ртути и свинце образуется *транс*-изомер, на меди — *цис*-изомер, а на никеле — смесь этих изомеров.

Проведенное повторное исследование этой реакции восстановления на восьми различных катодах также показало наличие данной зависимости, хотя и не столь хорошо выраженной [37]. Было проанализировано влияние таких факторов, как pH раствора, плотность тока, использование органического сорастворителя. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров колебалось от 84 : 16 до 25 : 75. В этом отношении электровосстановление существенно отличается как от каталитического гидрирования (образуется *транс*-изомер), так и от восстановления натрием в жидком аммиаке (преимущественно образуется *цис*-изомер).

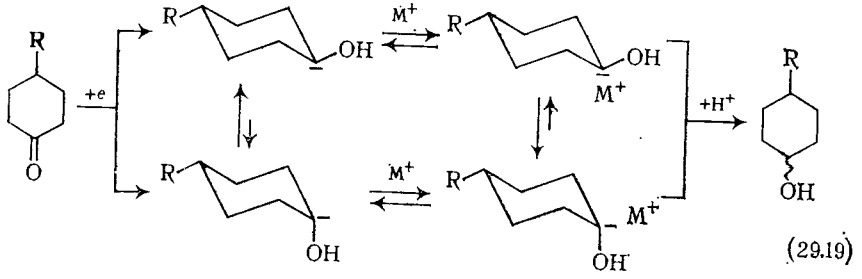
Для ряда циклических кетонов [38], в качестве фактора, определяющего стереохимические результаты процесса рассматривали скорость реакции протонирования промежуточных продуктов. Во всех случаях, когда в качестве растворителя использовали изопропиловый спирт, содержащий тозилат тетраэтиламмония, соотношение аксиальных и экваториальных эпимеров было близко к термодинамическому. В то же время в смеси серная кислота — метанол — вода преимущественно образовывался эпимер с аксиальной гидроксигруппой. Полагали, что это объясняется быстрым протонированием у поверхности электрода молекул, ориентированных таким образом, чтобы к электроду была обращена наименее затрудненная в стерическом отношении сторона (уравнение 29.18; путь А). В среде со слабыми протонодонорными свойствами (в данном случае в изопропиловом спирте) карбанион успевает диффундировать от электрода в глубь раствора, и соотношение продуктов будет определяться термодинамической стабильностью двух возможных эпимеров (путь Б). Подтверждением роли стерических факторов может служить и тот факт, что при гомогенном восстановлении стерически затрудненными гидридами (например, пергидро-9*b*-борафеналениллитийгидридом) эпимеры образуются в таком же соотношении, что и при восстановлении в серной кислоте.



(29.18)

Действие различных факторов, которые предположительно могут влиять на соотношение образующихся изомерных спиртов, было исследовано в основном на примере 4-*трет*-бутилциклогексанона [39]. Оказалось, что материал катода, растворитель и присутствие протонов дают лишь незначительный эффект, тогда как природа катиона фонового электролита существенным образом влияет на соотношение эпимеров. Ионы с высоким соотношением заряд/радиус способствуют образованию термодинамически менее стабильного аксиального спирта. В этаноле, содержащем ионы Zn^{2+} и Mg^{2+}, свыше 98 % образующегося 4-*трет*-бутилциклогексанола имеет аксиальную гидроксигруппу, тогда как в присутствии ионов тетрабутиламмония выход этого эпимера составляет только 33 %. В случае циклогексанонов с большим числом заместителей этот эффект проявляется слабее [39, 40].

Полученные результаты могут быть описаны в рамках схемы, представленной уравнением (29.19). Образующийся после переноса двух электронов и одного протона карбанион может инвертировать до его протонирования, и поэтому соотношение изомерных продуктов будет отражать термодинамическую стабильность эпимеров. В присутствии ионов металла, способного образовывать тесную ионную пару с карбанионом, наиболее предпочтительным будет образование эпимера с аксиальной гидроксигруппой, так как ион металла при этом займет экваториальное положение. Последующее протонирование даст продукт с аксиальной спиртовой группой.

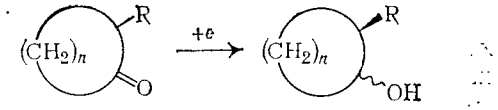


(29.19)

R= CMe_3

Исследование 2-циано- и 2-этоксикарбонилциклоалканонов (уравнение 29.20) показало [41, 42], что при комнатной температуре цианокетон (**11**) дает только *цис*-изомер, тогда как из этоксикарбонильного производного (**12**; $n = 3$) независимо от природы фонового электролита (Et_4N^+, Li^+ или Mg^{2+}) образуются *цис*- и *транс*-циклопентанолы в соотношении 9 : 1. Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров при восстановлении соединения (**12**; $n = 4$) равно 9 : 1 (Mg^{2+}), 4 : 1 (Li^+) и $\approx$1 : 1 (Et_4N^+). Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров сильно зависит от температуры; так, в случае соединения (**12**; $n = 3$) оно уменьшается от 96 : 4 до 29 : 71 при увеличении температуры от —6 до 80 °C. Стереохимический результат реакции, как и в описанном выше примере (см. уравнение 20.18), объясняется влиянием электрода. Поскольку энергия, необходимая для инверсии в случае

циклогексанов ниже, чем в случае циклопентанов, изменение экспериментальных условий сильнее должно сказываться при восстановлении циклогексанов, что и наблюдается.

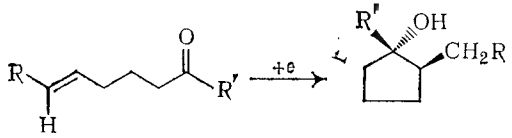


(29.20)

(11) R= CN

(12) R= CO_2Et

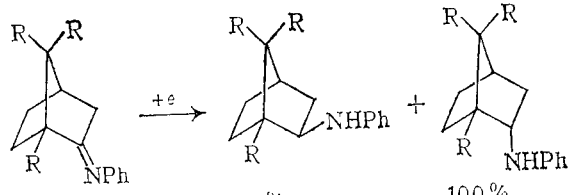
Показано, что электрохимическая циклизация несопряженных ненасыщенных кетонов [43] в заметной мере *регио-* и стереоспецифична и приводит исключительно к образованию *цис*-изомера (уравнение 29.21). В качестве R и R′ могут быть выбраны любые первичные и вторичные алкильные группы. Из соответствующих исходных соединений можно получить и продукты с шестичленным циклом. Замыкание цикла всегда протекает по внутреннему атому двойной связи. Наиболее высокие выходы, в некоторых случаях свыше 90 %, были достигнуты при использовании в качестве растворителя смеси метанол — диоксан. Данная реакция может быть использована и для получения бициклических соединений. Образование цикла происходит в соответствии с обычными правилами радикальной циклизации [44].



(29.21)

29.2.4. Катодные реакции присоединения по двойной связи углерод—азот

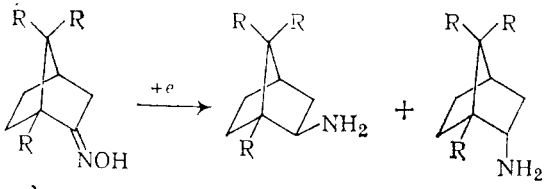
Сравнение результатов восстановления 2-фенилиминоборнана (**13а**) и 2-фенилиминорборнана (**13б**) показало [45], что катодное восстановление в значительно большей степени похоже на восстановление металлом, чем на каталитическое гидрирование (уравнение 29.22). Ни кинетический, ни термодинамический контроль в этих случаях не наблюдается.



(29.22)

(13а) R= Me — 0 % — 100 %

(13б) R= H — 20 % — 80 %



(29.23)

(14а) R= Me — 99 % — 1 %

(14б) R= H — 0 % — 100 %

Совершенно другое распределение продуктов наблюдается [46] при электрохимическом восстановлении оксимов камфоры (**14а**) и норкамфоры (**14б**) до соответствующих аминов (уравнение 22.23). Такой же селективностью обладает и реакция восстановления литийтетрагидридоалюминатом, тогда как восстановление натрием в этаноле дает противоположные результаты. Полученные данные были объяснены на основании предположения о том, что молекулы взаимодействуют с электродом (возможно, с образованием алкилртути) стерически наименее затрудненной стороной, а последующее протонирование протекает с сохранением конфигурации. Однако причины, по которым восстановление иминов (**13**) и оксимов (**14**) протекает столь различным образом, не ясны.

Тот факт, что реакции катодного восстановления и восстановления натрием в этаноле оксимов не всегда дают различные эпимеры, был специально отмечен в работе [47], посвященной восстановлению 4-гидроксииминоферроцена. Основным продуктом в обоих случаях был *эндо*-амин, но при катодном восстановлении количество образующегося *экзо*-амина было выше, чем при восстановлении натрием.

В случае катодного восстановления оксима фенилглиоксалевой кислоты PhC(=NOH)CO_2H в присутствии стрихнина оптическая активность образующегося фенилглицина зависела (как по знаку, так и по абсолютному значению) от потенциала катода [48].

Другие примеры наведения оптической активности приведены в разд. 29.2.2.

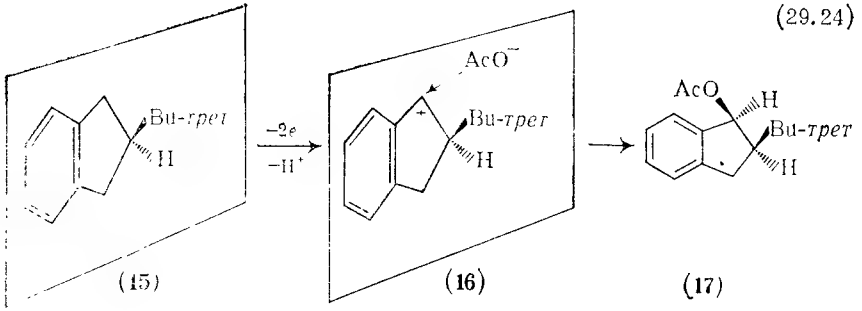
29.3. Реакции замещения

29.3.1. Анодные реакции

При постановке эксперимента с целью обнаружения адсорбционных эффектов исходили из того, что если одна из сторон молекулы в той или иной степени стерически экранирована, то адсорбция на электроде этой стороной молекулы менее вероятна. В качестве объекта такого исследования был выбран 2-*трет*-бутилиндин (**15**) [49]. Предполагали, что молекула данного соединения преимущественно будет адсорбироваться так, чтобы *трет*-бутильная группа была направлена в противоположную от

электрода сторону. Если данная ориентация сохраняется в ходе первоначального процесса *ECE* (уравнение 29.24), приводящего к образованию карбениевого иона (**16**), то электрод будет экранировать молекулу от атаки с наименее затрудненной стороны. Вследствие этого преимущественно будет происходить образование термодинамически менее стабильного *цис*-изомера (**17**). Однако на практике образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 0,19 : 1, что довольно далеко от ожидаемого преобладания *цис*-изомера. Тем не менее сравнение с результатами двух гомогенных процессов [окисление 2-*трет*-бутилиндана тетраацетатом свинца и сольволиз *цис*- или *транс*-2-*трет*-*бутил*-1-(*п*-нитробензоилокси)индана], в которых продукты, имеющие в положении 1 ацетоксигруппу, также образуются через карбениевый ион (**16**), показало, что наблюдавшееся ранее соотношение *цис*- и *транс*-изомеров аномально велико (в гомогенных реакциях это соотношение составляет $\approx$0,02 : 1). Использование менее сильно адсорбирующего электродного материала (графит) сопровождается уменьшением соотношения *цис*- и *транс*-изомеров (0,07 : 1).

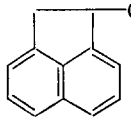
(29.24)



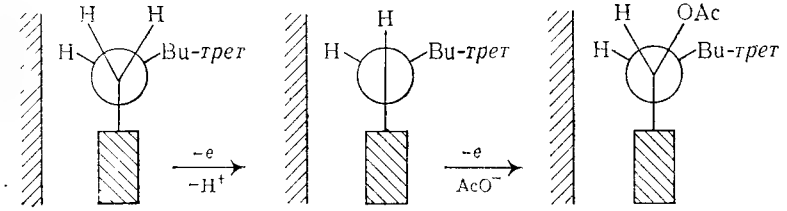
(**15**) (**16**) (**17**)

Эти результаты могут в определенной мере служить подтверждением предположения о влиянии электрода на стереохимию процесса ацетоксилирования соединения (**15**), хотя наблюдаемый эффект и не слишком велик. В то же время 2-*трет*-бутилиндан нельзя рассматривать как идеальный объект для такого рода исследований, поскольку наличие *трет*-бутильной группы приводит к тому, что молекула принимает конформацию, при которой отличие в стерическом взаимодействии электрода с одной и другой ее сторонами становится не столь большим, как ожидалось первоначально. Поэтому было предпринято исследование [50] процесса ацетоксилирования 1-*трет*-бутилаценафтена (**18**), строение которого исключало возможность происходящего в индане «изгибания» пятичленного кольца и давало в распоряжение исследователей очень жесткую планарную систему. Как и в предыдущем случае, адсорбция здесь должна протекать преимущественно таким образом, чтобы *трет*-бутильная группа была направлена от электрода, что создает оптимальные условия для *цис*-ацетоксилирования по положению 2

(уравнение 29.25). Это предположение являлось основным и было детально рассмотрено. При использовании платинового анода выход *цис*-2-ацетоксипроизводного составлял 2 %, а *транс*-изомера — до 61 %; на угольном аноде *цис*-изомера образуется менее 1 %. Отличие в результатах, полученных на различных электродах и почти полное отсутствие (менее 2 %) ожидаемого 1-ацетоксипроизводного, образующегося не из вторичного, а из третичного карбениевого иона, можно рассматривать как указание на то, что электрод играет определенную, хотя и очень ограниченную роль в стереохимии данного процесса.

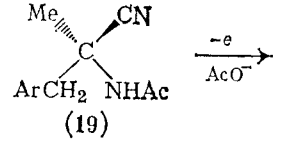


(**18**)

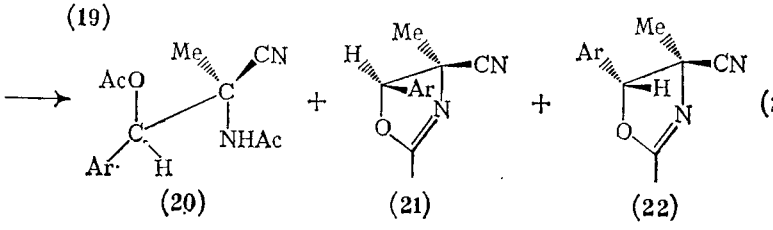


(29.25)

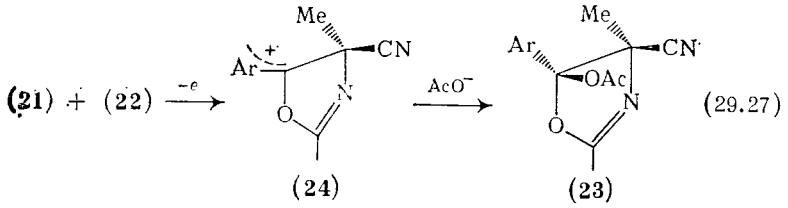
Аналогичный вывод был сделан и при исследовании стереохимии ацетоксилирования замещенного пропионитрила (**19**; Ar = 3,4-диметоксифенил) в системе уксусная кислота — уксусный ангидрид — ацетат натрия [51]. Образующиеся в реакции *трео*- и *эритро*-ацетаты (**20**) составляют лишь небольшую часть продуктов (уравнение 29.26), основным из которых являются оксазолины (**21**) и (**22**); их соотношение составляет 3,6 : 1. Такое же соотношение продуктов наблюдается и при гомогенном окислении ацетатом марганца и, следовательно, можно сделать вывод, что материал анода не влияет на стереохимию данной реакции ацетоксилирования. При дальнейшем окислении соединений (**21**) и (**22**) образуется ацетат (**23**) без какой-либо примеси диастереомера (уравнение 29.27).



(**19**)



(**20**) (**21**) (**22**) (29.26)



Если бы ион (**24**) адсорбировался на электроде, то следовало бы ожидать, что способные поляризоваться заместители (цианогруппа и ароматическое ядро), будут направлены в сторону анода. Атака ацетата на адсорбированную таким образом частицу должна была бы приводить именно к тому дистереомеру, образование которого в эксперименте не наблюдалось. По-видимому, реальный процесс протекает таким образом, что ион (**24**) диффундирует в объеме раствора, где и подвергается атаке ацетата с наименее затрудненной стороны.

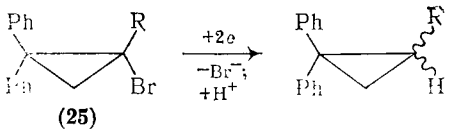
29.3.2. Катодные реакции

Стереохимические результаты восстановления галогенпроизводных органических соединений нередко использовали при обсуждении механизма этих процессов [1г] (механизм восстановления этого класса соединений рассмотрен в гл. 7). В большинстве работ предпочтение отдавали наиболее удобному электродному материалу — ртути. Однако при стереохимических исследованиях использование ртути вызывает дополнительные осложнения, так как галогенпроизводные легко образуют ртутьорганические соединения. Это создает определенные трудности при интерпретации результатов многих работ. (Другие металлы, особенно свинец, также способны образовывать металлорганические соединения, но не столь легко, как ртуть; см. гл. 19.) Примеры этого будут приведены ниже.

Общий процесс восстановления органических галогенпроизводных может быть описан уравнением (29.28).

$$RX \xrightarrow{+e+H^+} RH + X^- \qquad (29.28)$$

Весьма существенным является вопрос о том, включает ли данный механизм в качестве независимой стадии образование радикала. Этот вопрос может быть решен на примере оптически активной циклопропильной группы, так как хорошо известно, что циклопропильный радикал может подвергаться быстрой инверсии, тогда как инверсия соответствующего аниона протекает медленно. На основании сохранения конфигурации продуктом восстановления в ацетонитриле оптически активного 1-бром-1-метил-2,2-дифенилпропана (**25**; R = Me) [52] можно сделать вывод, что двухэлектронное восстановление приводит непосредственно к аниону (уравнение 29.29). (Восстановление соединения (**25**) литием или марганцем также дает продукт с сохранением конфигурации.)



При замене метильной группы другими заместителями возможна инверсия конфигурации:

R	
CO_2H	Инверсия конфигурации (26—35 %)
CO_2^-	Сохранение конфигурации (31—38 %)
CO_2Me	Инверсия конфигурации (30—56 %)
Me	Сохранение конфигурации (21 %)

На основании некоторых особенностей поведения системы в процессе электролиза, например, неэкспоненциального падения тока во времени, предположили, что образуются два промежуточных продукта — ртутьорганические соединения RHgBr и R_2Hg [R = 1-(1-метил-2,2-дифенилциклопропил) (уравнения 29.30—29.32). Выделить RHgBr не удается, хотя R_2Hg может быть получен с выходом 44 % из соответствующего иодида (в отличие от RBr RI восстанавливается легче, чем R_2Hg и, следовательно, ртутьорганическое соединение не восстанавливается сразу как образуется). Диалкилртуть обладает оптической активностью. Однако при восстановлении оптически активного RHgBr до углеводорода [53] наблюдается полное сохранение конфигурации. Об образовании промежуточного ртутьорганического соединения свидетельствует и тот факт, что при замене ртутного катода на электрод из стеклоуглерода оптическая чистота продукта, получаемого из соединения (**25**, R = Me) повышается с 23 до 47 %.

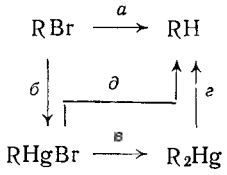
$$RX + Hg \longrightarrow RHgX \qquad (29.30)$$

$$RX \xrightarrow[Hg]{e} RHg\bullet + X^- \xrightarrow{RX} RHgX + R\bullet \qquad (29.31)$$

$$2RHg\bullet \longrightarrow R_2Hg + Hg \qquad (29.32)$$

Из-за образования ртутьорганических соединений довольно трудно сделать какие-либо заключения о стереохимии прямого процесса восстановления рассматриваемых бромидов до углеводородов. Решающую роль здесь могло бы сыграть установление стереохимии реакции образования RHgBr из соответствующего бромпроизводного (уравнение 29.33; путь *б*). Располагая такого рода данными, а также сведениями о том, что образование ди(бутил-2)ртути при восстановлении оптически активного (бутил-2)ртутьбромида сопровождается рацемизацией [54] (что должно иметь место и в случае циклопропильной системы, так как данная реакция протекает через образование радикала),

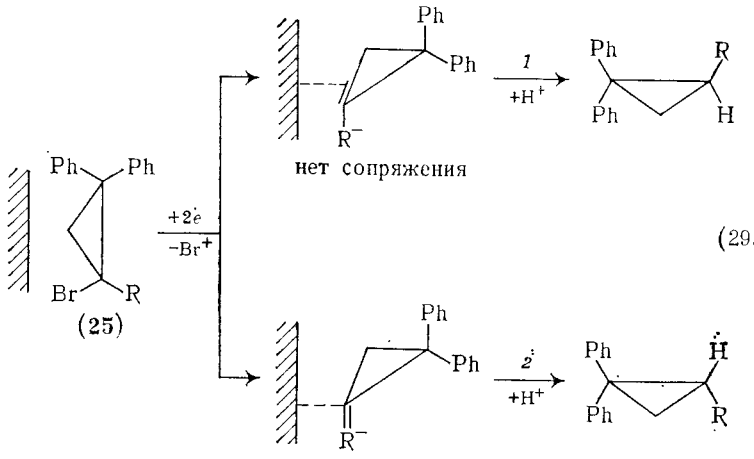
можно сделать вывод, что любой продукт RH, образующийся из R_2Hg (см. уравнение 29.33; путь *г*) будет рацематом (поскольку исходная R_2Hg является рацематом). Что же касается той части RH, которая образуется по пути *д*, то будет она рацематом или нет, зависит от реакции *б*, так как стадия *д* протекает с полным сохранением конфигурации.



(29.33)

Введение доноров протонов не влияет на оптическую чистоту продукта, однако растворитель и электролит оказывают такое влияние. Так, в диметоксиэтане наблюдается полная рацемизация, а при использовании в качестве фонового электролита иодида оптическая чистота продукта понижается. Ситуация в еще большей степени осложняется в случае иодпроизводных. Так, например, при восстановлении RHgI до RH конфигурация сохраняется на 63 % (тогда как при восстановлении бромпроизводного — на 100 %).

При изучении катодного восстановления оптически активных циклопропилбромидов на ртути в этаноле было установлено [55], что природа заместителя, находящегося у того же углеродного атома, что и галоген, оказывает решающее влияние на стереохимию реакции. Для соединения (**25**; R = Me, CO_2^-) преобладает сохранение конфигурации, тогда как при $R = CO_2H$ или CO_2Me преобладает инверсия. Предполагаемый механизм



(29.34)

1–десорбция; *2*–десорбция и присоединение H^+ с менее затрудненной стороны

включает на первой стадии отщепление бромид-иона с образованием комплекса карбанион — электрод, сохраняющего исходную конфигурацию (уравнение 22.34). В тех случаях, когда сопряжение между карбанионным центром и находящимся при нем заместителем отсутствует ($R = CO_2^-$, Me), пирамидальный карбанион десорбируется с сохранением конфигурации и непосредственно после отхода от электрода протонируется в растворе. При наличии сопряжения с заместителем ($R = CO_2H$, CO_2Me) карбанион приобретает плоскую структуру, и протонирование со стороны, не экранированной электродом, будет приводить к инверсии конфигурации.

Наблюдающуюся во всех случаях частичную рацемизацию объясняли диффузией радикала в объем раствора до переноса второго электрона, диффузией имеющего плоскую структуру аниона от электрода, оказывающего экранирующий эффект, а также недостаточной стабильностью тетраэдрического карбаниона по отношению к инверсии. Поскольку соответствующие реакции восстановления металлическим цинком имеют такую же стереоселективность, есть основания полагать, что электрохимический процесс имеет значительно большее сходство с реакциями восстановления металлами, чем с реакциями S_N1 или S_N2.

Показано, что процесс восстановления соединения (**25**; R = = CO_2Me) значительно более сложен, и его результаты очень сильно зависят от условий электролиза [30а]. В ацетатном буферном растворе наблюдается сохранение конфигурации, причем выход соответствующего изомера растет по мере увеличения отрицательного потенциала. Однако при введении в электролит соли тетраалкиламмония инверсия становится преобладающим и не зависящим от потенциала процессом. Аналогично протекает восстановление в аммиачном буферном растворе, однако в присутствии ионов тетраалкиламмония инверсия составляет 31 % при —1,6 В, тогда как при —1,8 В сохранение конфигурации достигает 33,5 %.

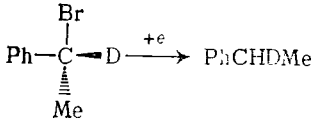
Влияние солей фонового электролита объясняли их влиянием на протонодонорные свойства раствора в двойном слое. В присутствии $^+NH_4$ протонирование промежуточного аниона протекает с высокой скоростью и наблюдается сохранение конфигурации (предполагают, что связь C—Br ориентирована атомом брома в сторону катода); в присутствии R_4N^+ протонодонорная способность уменьшается и время жизни аниона оказывается достаточным для того, чтобы он успел инвертировать до присоединения протона. Значительно труднее объяснить зависимость стереохимических результатов от потенциала.

Во всех рассмотренных случаях образование ртутьорганических соединений происходит в процессе электролиза. Однако в случае более легко восстанавливающихся галогенпроизводных, например, бензил- или аллилгалогенидов, эта реакция может протекать просто в результате контакта присутствующего

в растворе галогенида с металлической ртутью [56, 57]. Полярографически наличие указанной реакции можно установить по зависимости высоты одной из волн от времени контакта раствора с ртутным катодом. Влияние этой реакции на стереохимию не вполне ясно.

Были исследованы и другие галогенпроизводные, еще более «типичные», чем галогенциклопропан. Восстановление 2,6-диметил-6-хлороктана [58], на ртутном катоде дает соответствующий углеводород с частичной инверсией конфигурации, а на свинцовом — с рацемизацией, но поскольку степень оптической чистоты исходного хлорида не известна, то можно оценить лишь крайние значения оптического выхода; максимальный выход на ртути составлял от 9 до 36 %. Введение доноров протонов увеличивает инверсию.

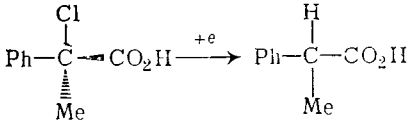
Аналогичный эффект наблюдали и при исследовании [57] восстановления оптически активных бензилбромидов (уравнение 29.35). Их восстановление проводили при более отрицательном потенциале, чем потенциал самой отрицательной полярографической волны. При более низких потенциалах в результате одноэлектронного процесса происходило образование значительных количеств *рац-* и *мезо*-димеров (в соотношении 1 : 1). Оптический выход зависел от протонодонорных свойств растворителя и фонового электролита. В диметилформамиде, содержащем соль тетраэтиламмония, инверсия протекала на 11—16 %, тогда как при использовании соли лития происходило с низким выходом образование продукта с сохранением конфигурации. Введение в эту систему *трет*-бутилового спирта приводило к 13 %-ной инверсии конфигурации. Полученные результаты объясняли тем, что после разрыва связи C—Br протекает быстрое протонирование инвертированного карбаниона, который находится еще очень близко к катоду и в определенной степени экранируется им. Даже ион тетраэтиламмония в данной системе рассматривают как достаточно хороший донор протонов. В тех случаях, когда сильные доноры протонов отсутствуют, время жизни карбаниона достаточно велико и он успевает повторно инвертировать и дать рацемическую смесь продуктов.



(29.35)

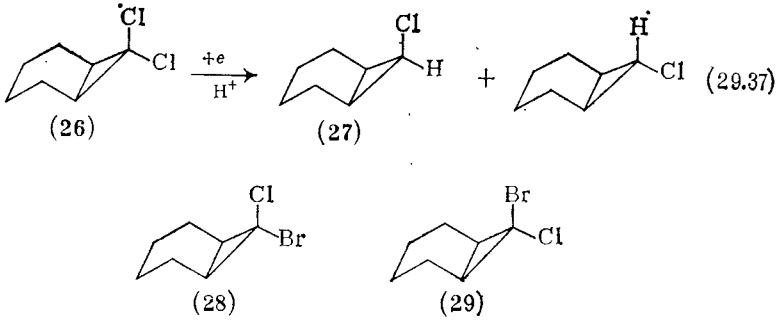
Эти результаты не вполне согласуются с фактом практически полной рацемизации при восстановлении оптически активного 1-фенилэтилхлорида [59] (на ртутном катоде в ДМФА, содержащем D_2O и тозилат тетрабутиламмония) и оптически активной 2-фенил-2-хлор-пропионовой кислоты [60] (уравнение 29.36) в этаноле, содержащем хлорид тетраэтиламмония. Не исключено, что здесь может наблюдаться эффект, обусловленный

различием в природе уходящих групп. Описан один случай [61], когда хлор- и бромпроизводные дали различные результаты (см. ниже). Для объяснения этих противоречивых данных следовало бы провести исследование всех упоминавшихся выше реакций в одной и той же среде.



(29.36)

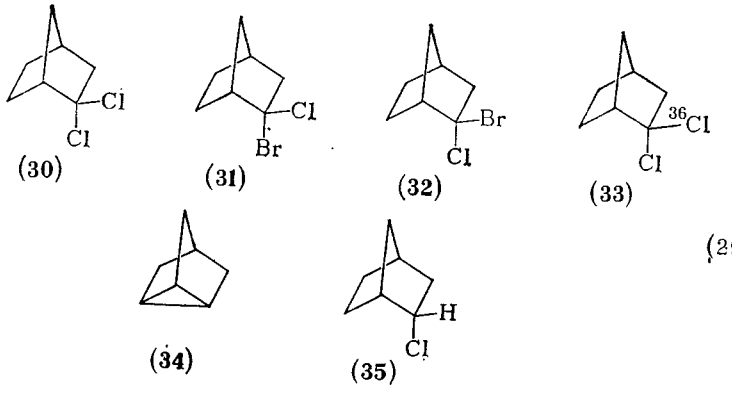
Довольно подробно был изучен процесс восстановления геминальных дигалогенциклопропанов [62, 63]. Катодное восстановление соединения (**26**) приводит к образованию преимущественно *цис*-изомера (**27**), причем доля этого изомера растет по мере увеличения содержания воды в растворителе (уравнение 29.37). Одна из групп исследователей отдает предпочтение механизму, включающему восстановление экзо-галогенпроизводного с сохранением конфигурации [62], тогда как по мнению другой группы [63], наблюдаемая частичная стереоспецифичность реакции может быть обусловлена конкуренцией двух протекающих в одинаковой степени стереоспецифических процессов, каждый из которых затрагивает один из атомов галогена. Данный вывод основан отчасти на результатах восстановления изомеров (**28**) и (**29**), при котором происходит только отщепление брома с преимущественным сохранением конфигурации. Тем не менее предложенное объяснение нельзя считать исчерпывающим, так как при восстановлении соединения (**26**) в тех же условиях, что были использованы при восстановлении смешанных галогенпроизводных, выход *эндо*-хлорида был выше, чем во всех других случаях.



(29.37)

Восстановление любого из четырех «стереоизомерных» дигалогеннорборнанов (**30**)—(**33**) в ДМФА в различных условиях дает одну и ту же смесь продуктов (**34**) и (**35**) [64]. Хотя относительное количество этих продуктов может меняться, главным

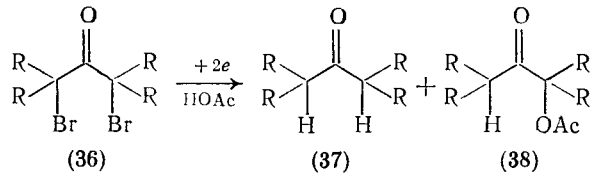
образом в зависимости от наличия доноров протонов, суммарный выход в расчете на исходное соединение составляет 95 %. Продукт, образующийся из соединения (**33**), содержит менее 7 % ^{36}Cl. Замена ртутного электрода на платиновый при сохранении всех прочих условий не сказывается на относительном или абсолютном выходе продуктов (**34**) и (**35**). Это может означать, что в данном случае не происходит образования алкилртути в качестве промежуточного продукта. Предполагают, что механизм процесса включает на первой стадии медленный перенос электрона с отщеплением галогена и образованием радикала и быструю стадию переноса второго электрона с образованием карбаниона, последующее протонирование которого происходит с наименее стерически затрудненного направления. Полученные результаты «ясно показывают, что в случае норборнильной системы наличие электрода действительно может позволить выявить два положения, обладающих различной стереохимической доступностью».



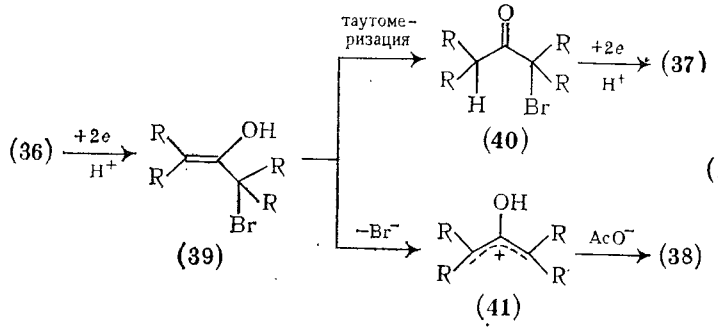
(29.38)

Электролиз при контролируемом потенциале как *мезо*-, так и *рац*-2,4-дибромпентанов в диметилсульфоксиде наряду с простыми алканами и алкенами дает смесь приблизительно равных количеств *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопропанов (общий выход 85 %) [65]. Предполагают, что в данном случае образуется γ-галогенкарбанион. Тот факт, что состав смеси продуктов не зависит от стереохимии исходного соединения, является сильным аргументом в пользу ступенчатого, а не синхронного механизма восстановления.

В результате исследования реакций электрохимического восстановления α,α′-дибромкетонов (**36**) в уксусной кислоте был сделан вывод [66], что эти реакции протекают через образование одного и того же промежуточного продукта (**39**), дальнейшие превращения которого могут протекать по двум направлениям, приводя либо к кетону (**37**), либо к α-ацетоксикетону (**38**) (уравнения 29.39, 29.40).

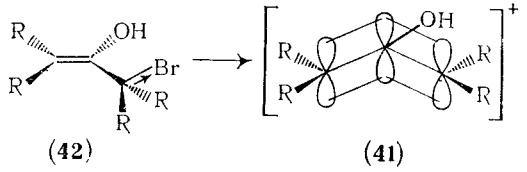


(29.39)

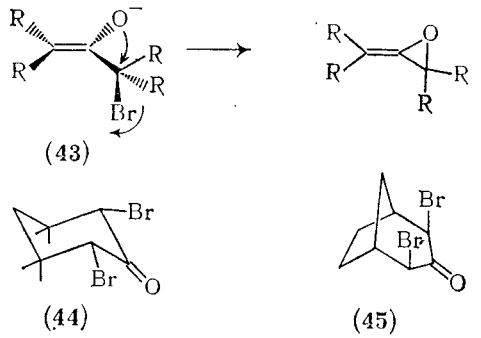


(29.40)

Дополнительным подтверждением предложеного механизма послужили результаты восстановления ряда замещенных 2,6-дибромциклогексанов и их бициклических аналогов с известной стереохимией. Енолы, образующиеся при восстановлении таких дибромпроизводных, как *цис*-2,6-дибром-3,3,5,5-тетраметилциклогексанон (**44**), в котором оба атома брома находятся в экваториальных положениях, не могут принять структуру (**42**). Это находит свое отражение в том, что образование продукта типа (**38**) в количествах, достаточных для определения, не наблюдается. Однако, если оба атома брома находятся в аксиальных положениях, как, например, в 2,4-дибромбицикло[3.2.1]



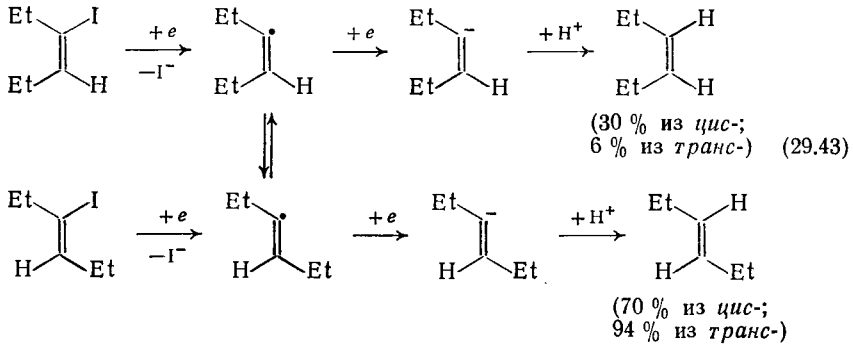
(29.41)



(29.42)

октаноне-3 (**45**), т. е. имеют строение, благоприятствующее образованию структур типа (**42**) и (**41**), выход продукта, аналогичного (**38**), составляет 73 %. Полученные результаты позволяют исключить из рассмотрения альтернативный механизм получения α-ацетатов, согласно которому реакция протекает через анион (**43**) и образующийся из него продукт (29.42), поскольку в этом случае следовало бы ожидать образования ацетатов, именно для тех бромидов, для которых оно не наблюдается, и наоборот.

Исследование катодного восстановления стереоизомерных 3-иодгексенов-3 показало, что процесс протекает через образование промежуточных винильных радикалов [67]. Время жизни этих радикалов достаточно велико для частичного установления равновесия перед дальнейшим восстановлением до карбанионов (уравнение 29.43). Возможность того, что стереохимические особенности исходного вещества теряются в результате изомеризации, можно исключить, поскольку использование такого сильного по отношению к карбанионам донора протонов, как фенол, не влияет на соотношение *цис*- и *транс*-продуктов даже в том случае, когда он присутствует в десятикратном по отношению к субстрату избытке.

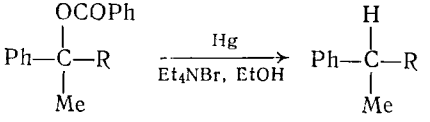


(29.43)

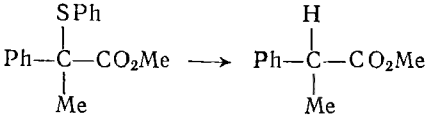
Процессы катодного восстановления связи углерод — галоген рассматриваются в данном разделе как реакция замещения на водород, однако их можно рассматривать и как реакции расщепления связи (см. разд. 30.4.2). Поскольку галоген отщепляется в виде аниона, то целесообразно обсудить здесь электрохимическое поведение других молекул с соответствующими уходящими группами.

Восстановительное расщепление связи в ряде оптически активных 1-пиридилзамещенных спиртов было осуществлено путем электролиза на ртутном катоде при постоянном потенциале в водной серной кислоте [68]. Наиболее важный результат этой работы заключается в том, что 1-(пиридил-4) производные спиртов дают рацемическую смесь продуктов, тогда как в случае 1-(пиридил-2)-1-фенилпропанола-1 сохранение конфигурации преобладает над инверсией.

При катодном восстановлении хиральных бензоатов (уравнение 29.44), как и при восстановлении замещенных бензилхлоридов (см. уравнение 29.36), наблюдается практически полная рацемизация [69]. В то же время аналогичный процесс расщепления связи углерод — сера (уравнение 29.45) сопровождается незначительной (5—9 %) инверсией конфигурации [60].

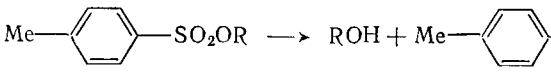


(29.44)



(29.45)

В отличие от приведенных выше реакций восстановительное расщепление связей в некоторых оптически активных эфирах *п*-толуолсульфокислоты протекает с полным сохранением конфигурации (уравнение 29.46) [70]. Это заставляет несмотря на традиционные представления о стабильности сульфогруппы (см. гл. 22), предположить, что в данном случае происходит разрыв связи S—O. Однако эфиры метансульфокислоты подвергаются реакции катодного расщепления с разрывом связи C—O и образованием углеводорода [71]. Хотя стереохимия данной реакции специально не исследована, она несомненно представляет интерес.



(29.46)

Достаточно очевидно, что механизм процесса катодного расщепления связей остается не вполне ясным, в том числе и для более частного случая восстановления галогенпроизводных. «На стереохимические результаты влияет практически любой из параметров данной реакции, т. е. растворитель, электролит, электрод, уходящая группа (Br, I, HgX), продолжительность реакции и природа заместителей при реакционном центре» [53]. И в настоящее время все еще остается актуальной задача выяснения и систематизации влияния этих параметров.

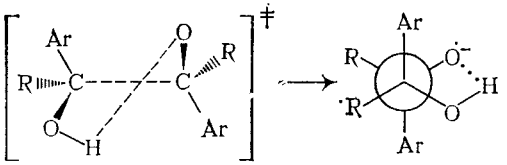
29.4. Реакции сочетания, расщепления и элиминирования

29.4.1. Реакции сочетания

Стереохимия реакции Кольбе (анодная димеризация карбоксилатов) была рассмотрена в гл. 14. Электрохимическая восстановительная димеризация также была очень подробно исследована [72—74] с точки зрения влияния различных факторов

на относительный выход *рац-* и *мезо*-пинаконов (1,2-диолов). На основании относительных выходов указанных продуктов можно сделать важные выводы о механизме реакции. О наличии определенной стереоселективности данной реакции говорит тот факт, что в случае кетонов, при восстановлении которых образуются промежуточные продукты, не способные к образованию внутримолекулярных связей, отношение *рац-* и *мезо-* при проведении процесса в кислом водно-этанольном растворе равно 0,9—1,4, а в щелочном — оно составляет 2,5—3,2. Это соотношение мало зависит от материала электрода, продолжительности электролиза, потенциала или тока. В апротонной среде это соотношение резко возрастает (для ацетофенона приблизительно в 7 раз, а в некоторых случаях и больше)*.

Все вышесказанное, а также то обстоятельство, что фотохимическое бимолекулярное восстановление тех же соединений в гомогенной среде дает аналогичные стереохимические результаты, свидетельствуют об отсутствии влияния материала электрода на реакцию димеризации радикалов, образующихся в электрохимическом процессе. Поэтому предположили, что преимущественное образование *рац*-изомера является следствием образования межмолекулярной связи (уравнение 29.47), которая возникает в кислой среде между димеризующимися радикалами, а в щелочной — между радикалом и анион-радикалом (в переходных состояниях с водородной связью отталкивание между несвязанными группами меньше в конформации, приводящей к *рац*-изомеру). В этом случае стереоселективность реакции должна быть выше в щелочной среде, так как прочность водородной связи возрастает, если в качестве акцептора выступает отрицательно заряженный атом.



(29.47)

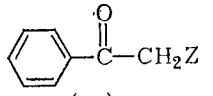
Аналогичные стерохимические результаты были получены для *о*-аминоацетофенона [75] и 2-ацетилнафталина [76]. Было предпринято повторное исследование [78] процесса электровосстановления *п*-гидроксибензальдегида в водной щелочной среде, при которой, согласно опубликованным ранее данным [77], образуется исключительно *мезо*-гидробензоин. Как и следовало ожидать, это исследование показало, что оба стереоизомера образуются в равных количествах.

* См., например: *Гультяй В. П., Коротаева Л. В.*//Изв. АН СССР. 1982. С. 165. — *Прим. пер.*

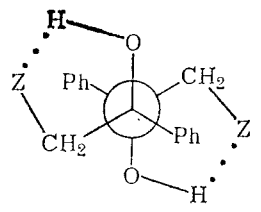
При восстановлении в диметилсульфоксиде комплекса бензальдегида с β-циклодекстрином преобладал *рац*-изомер [78а]. Однако в результате электролиза при —1,24 В была получена смесь *рац-* и *мезо*-изомеров в соотношении 1 : 3 [78а]. Циклодекстрин является одновременно хиральной молекулой и хорошим донором протонов; оба эти фактора могут влиять на соотношение изомеров, хотя молекула альдегида может быть и не находится внутри полости, образованной молекулой декстрина.

Насколько рассмотренный выше механизм соответствует действительности, можно проверить на примере кетона, при восстановлении которого возможна конкуренция процесса образования внутримолекулярной водородной связи в промежуточном радикале и межмолекулярной водородной связи между двумя радикалами. Действительно, было установлено [72], что в полном соответствии с предложенным механизмом 2-ацетилпиридин как в кислой, так и в щелочной средах дает преимущественно *мезо*-пинакон.

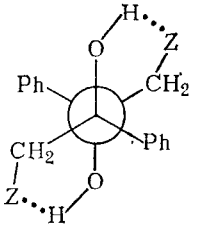
В апротонной среде электрохимическая димеризация на ртутном электроде соединения (**46**; Z = OR, NHR) приводит в основном к *мезо*-пинакону [79]. Для объяснения полученных результатов предположили, что в ходе димеризации образуется внутри- и межмолекулярные водородные связи в промежуточных продуктах, имеющих гидроксильные группы [см. формулы (**47**) и (**48**)], а также о предпочтительности одной из возможных конформаций (аналогично тому, как это предполагали в случае 2-ацетилпиридина).



(46)



(47)



(48)

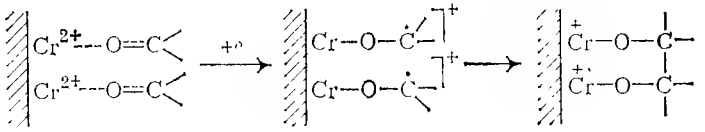
Однако некоторые факты не согласуются с выводом об отсутствии влияния материала электрода на стереохимию процесса образования пинаконов. В частности, при восстановлении ацетофенона в ДМФА, содержащем смесь двух электролитов (перхлорат щелочного металла и перхлорат тетрабутиламмония) и известное количество воды, соотношение *рац-* и *мезо*-пинаконов достигало 19 : 1 [80]. Эти результаты были объяснены

в рамках предположения о димеризации адсорбированных незаряженных ионных пар. Однако, в более поздних работах [81] отмечалось, что описанные выше результаты могут быть объяснены присутствием следовых количеств воды. При тщательном удалении воды отношение *рац-* и *мезо*-продуктов при восстановлении ацетофенона в определенных условиях может превышать 50 : 1.

В ранних работах отмечалось, что существенное влияние на стереохимию (гидробензоинов, образующихся из бензальдегида) оказывает введение в раствор некоторых сильно адсорбирующихся ионов (например, тетрабутиламмония) [82]. Однако этот эффект оказался «очень малым» после того, как было достигнуто повышение общего выхода продуктов [83].

В многочисленных работах, посвященных восстановлению кетонов в присутствии хиральных фоновых электролитов, оптическую активность наблюдали только у продукта мономолекулярной реакции — спирта, тогда как пинаконы неизменно были оптически неактивными. Позднее было показано, что в «абсолютно» апротонной среде можно получить пинакон из ацетофенона, в *рац*-фракции которого наведенная асимметрия достигает 25 % [81]. Считают, что стадия димеризации протекает в объеме раствора, тогда как образование спирта происходит у поверхности электрода. Более подробная информация о реакциях в присутствии хиральных солей содержится в разд. 30.4.2.

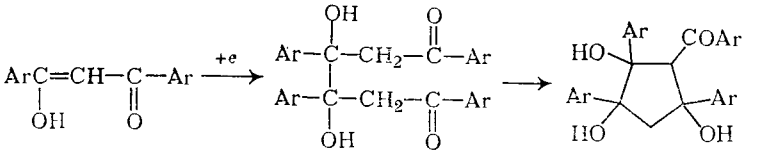
Предполагают, что при восстановлении кетона в растворе, содержащем Cr^{3+} [84], на катоде образуется комплекс между электрохимически генерируемым Cr^{2+} и кетоном (уравнение 29.48). Затем происходит восстановление этого комплекса и последующая димеризация органических фрагментов. Считают, что образование связи происходит в адсорбированном состоянии. Сравнение стереохимии рассматриваемых реакций восстановления и обычной реакции электрохимического образования пинаконов может дать важную информацию о механизме процесса.



(29.48)

Пинаконы могут быть получены и из 1,3-дикетонов [85]. Показано, что восстановление ряда диарилпропандионов-1,3 при pH 4,2 дает как *мезо-*, так и *рац*-пинаконы (уравнение 29.49). Эти пинаконы не были выделены, так как *рац-* (**49**) вступает в одну из двух реакций: альдольную конденсацию с образованием соединения (**50**) или двойную внутримолекулярную кетализацию с последующей дегидратацией, приводящей к триокситрициклононану, мезо- (**49**) образует либо соединение (**50**), либо

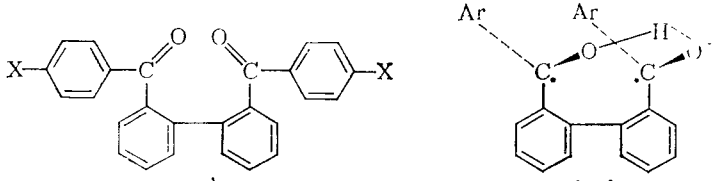
бисполуацеталь, структура которого исключает дегидратацию. Соотношение *рац-* и *мезо*-продуктов не было определено.



(49) (50) (29.49)

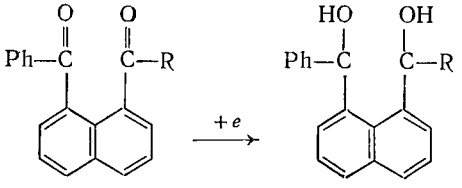
После восстановления 1,5-дифенилпентандиона-1,5, являющегося представителем класса 1,5-дикетонов, удалось выделить циклический *цис*-пинакон [86].

Была исследована стереохимия внутримолекулярной реакции образования пинаконов из ароматических дикетонов [87]. Восстановление стерически затрудненного дикетона (**51**) на ртутном катоде в щелочном метанольном растворе дает преимущественно *цис*-пинакон. (Это соответствует образованию *мезо*-пинакона при межмолекулярном сочетании.) Если допустить, что хотя бы один протон может принять участие в образовании водородной связи (см. уравнение 29.47), то именно ее наличием можно объяснить полученные результаты. Дело в том, что водородная связь может легко образовываться только в промежуточном продукте (**52**), поскольку конформация, отвечающая образованию *транс*-продуктов не благоприятствует ее возникновению. Поэтому очевидно, что димеризация двух анионов будет приводить премущественно к *транс*-диолу.



(51) (52)

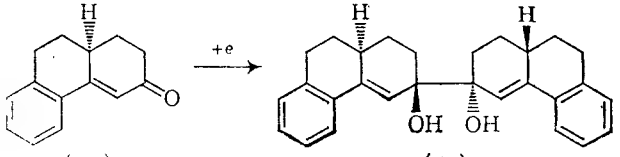
Аналогичное исследование проведено в случае дикетонов (**51**; X = H) и (**53**; R = Ph) [88]. При восстановлении соединения (**51**; X = H) как в ТГФ, так и в ДМФА преимущественно образуется *цис*-диол, тогда как дикетон (**53**; R = Ph) ведет себя более сложно. В смеси ТГФ — серная кислота образуется только *цис*-пинакон (уравнение 29.50), а в щелочной среде он не образуется вообще.



(53) (29.50)

На основании установленной при исследовании четырех производных 1-ацил-8-бензоилнафталина (**53**; R = Ph, *п*-C_6H_4OMe, *п*-C_6H_4OH, Me] зависимости соотношения *цис-* и *транс*-продуктов от pH, природы органического растворителя и потенциала был предложен механизм процесса [89]. В сильнощелочной среде происходило образование исключительно (или почти исключительно) *транс*-диола в кислой среде преобладал *цис*-изомер. Эти (и некоторые другие) результаты объясняли одновременным протеканием реакций димеризации двух типов: димеризации двух анион-радикалов и нуклеофильного взаимодействия продукта двухэлектронного восстановления карбонильной группы с невосстановленным атомом углерода. В обоих случаях водородная связь (прочность которой отчасти зависит от природы заместителя) определяет стереохимию реакции димеризации.

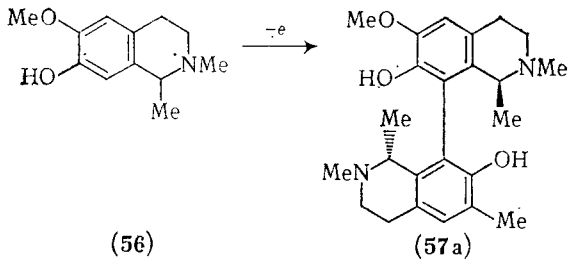
Изучена также стереохимия энантиоселективного электрохимического образования пинаконов из α,β-ненасыщенных кетонов, например (**54**), на ртутном электроде [90—91]. Данная реакция может быть отнесена к реакциям, обладающим энантиомерной селективностью (называемой также хиральной селективностью [92]), так как в ходе ее димеризации подвергаются только частицы, имеющие одинаковую абсолютную конфигурацию (уравнение 29.51). Восстановление одного из энантиомеров (**54**) дает только один продукт (**55**). Энантиоселективность процесса была изучена на ряде подобных примеров. В среднем степень селективности при pH 6 была выше, чем при pH 11. Полученные данные были проанализированы с точки зрения наиболее вероятного направления сближения димеризующихся частиц как в объеме раствора, так и на поверхности электрода. Был сделан вывод, что в первом из этих случаев взаимная ориентация частиц не благоприятствует образованию продуктов, полученных в эксперименте.



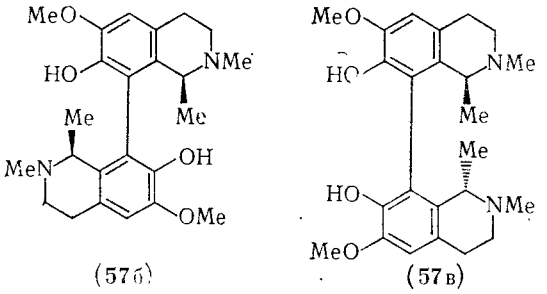
(54) (55) (29.51)

Согласно предложенной реакционной схеме, кетон адсорбируется на электроде в виде кетильного радикала, гидроксильная группа которого направлена к катоду. Предполагали, что димеризация протекает путем взаимодействия радикалов, адсорбированных на поверхности электрода одной и той же стороной. При сближении молекул с одинаковой абсолютной конфигурацией пространственные затруднения, возникающие в процессе образования связи, сказываются в меньшей степени. Наличие метильной группы при двойной связи ослабляет адсорбцию и уменьшает селективность процесса.

Аналогичное явление наблюдается при электрохимической межмолекулярной реакции окислительной димеризации гидроксителрагидроизохинолина (**56**) [93]. В то время как катализируемое платиной окисление этого соединения приводит к смеси трех стереоизомерных продуктов (**57а**)—(**57в**), каждый из которых является рацематом, электрохимическая димеризация (влажный ацетонитрил, избыток метоксида натрия, перхлорат тетраэтиламмония, графитовый электрод) дает только один стереоизомер (**57б**). Соответственно, рассматриваемая реакция является и стереоселективной, так как димеризуются только молекулы с одинаковой абсолютной конфигурацией, а также стереоспецифичной, поскольку образуется только один из двух возможных изомеров вращения. Полученные результаты в этом случае также были объяснены реакцией на поверхности электрода, а предложенная реакционная схема включала стадию димеризации радикалов.



(56) (57а)



(57б) (57в)

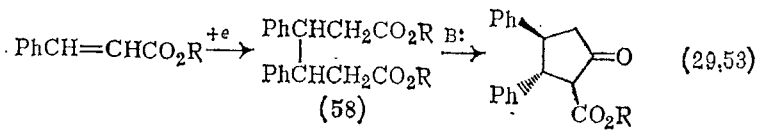
Имины также подвергаются димеризации [94]. Примером может служить приведенная ниже реакция (уравнение 29.52), выход неочищенного продукта в которой составляет 84 %. Полученные результаты аналогичны наблюдавшимся при получении пинаконов: соотношение *рац-* и *мезо*-продуктов в среднем равно 0,9—1,1 (и не зависит от условий проведения электролиза), а в присутствии оптически активных электролитов образуется только рацемическая смесь 1,2-диаминов (хотя продукты мономолекулярной реакции — вторичные амины — оптически активны). Однако, в отличие от реакции образования пинаконов,

стереохимические результаты не играли сколь-либо важную роль при изучении механизма реакции электрохимической димеризации (см. в гл. 20).

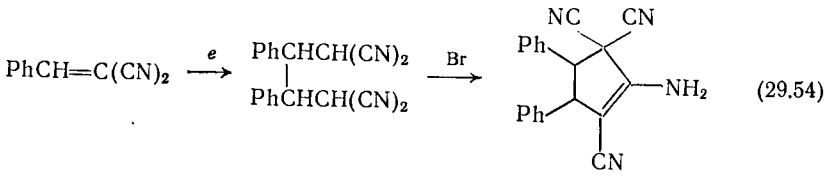
$$PhCH{=}NCH_2Ph \xrightarrow{+e} [PhCH_2NHCH(Ph)-]_2 \qquad (29.52)$$

Довольно давно было известно, что как ненасыщенные кетоны, так и ненасыщенные сложные эфиры при восстановлении дают смесь *мезо*- и *рац*-гидродимеров, систематические исследования этого процесса не проводили. В диметилформамиде, содержащем иодид тетрабутиламмония, этиловый эфир коричной кислоты дает единственный продукт — этиловый эфир 5-оксо-2,3-дифенил-циклопентанкарбоновой кислоты [78a], находящийся полностью в *транс*-конфигурации. Указанное соединение является вторичным продуктом протекающей в щелочной среде циклизации Дикмана (характерная побочная реакция для такого рода систем). Сама коричная кислота при восстановлении в водной серной кислоте дает смесь (приблизительно 1 : 1) *мезо*- и *рац*-дифениладипиновых кислот [94a].

При изучении восстановления в ацетонитриле ряда эфиров коричной кислоты до циклопентанов (уравнение 29.53) *мезо*-продукты не были обнаружены [95]. Как известно, арильные группы всегда находятся в *транс*-положении относительно друг друга; это означает, что циклопентаноны образуются из *рац*-(58). Этот факт находится в противоречии с результатами исследований реакций других соединений, примером которых может служить гидродимеризация бензилиденмалонодинитрила (уравнение 29.54), приводящая к смеси (1 : 1) *цис*- и *транс*-циклопентенов [96].



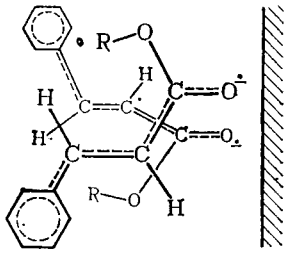
(29.53)



(29.54)

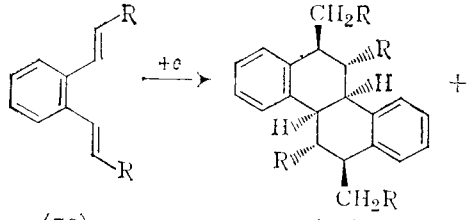
Для объяснения того, почему не происходит образования *мезо*-(58) предположили [95], что две молекулы эфира коричной кислоты сначала располагаются на электроде таким образом, чтобы стерические взаимодействия между объемными фенильными группами были минимальны, и лишь затем происходит перенос электрона и образование связи (уравнение 29.55). Однако вряд ли благоразумно делать какие-либо заключения о механизме процесса, основываясь только на исследовании продуктов. Идентификацию циклопентанонов проводили только

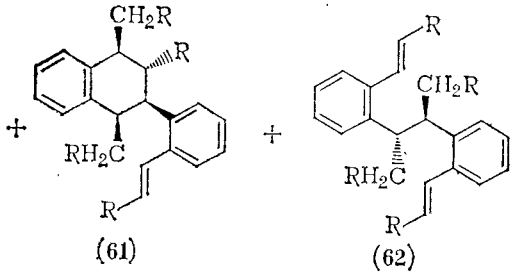
после колоночной хроматографии, и их выход колебался от очень плохого до вполне удовлетворительного (6—70 %). Таким образом, значительная часть продуктов осталась не идентифицированной. Вполне возможно, что соединение (58) на самом деле образовывалось, но не циклизовалось и поэтому не могло быть обнаружено в хроматографической фракции, содержащей продукты циклизации.



(29.55)

Аналогичная ситуация имела место при исследовании продуктов гидродимеризации 1,2-ди(метоксикарбонилвинил)бензола (59) [97, 98]. В диметилформамиде или ацетонитриле, в присутствии донора протонов (вода, метанол) образуются три димерных продукта (выход 59 %; остальное мономеры). С помощью рентгеноструктурного анализа было установлено [99], что димеры имеют структуры (60)—(62) (уравнение 29.56). Соотношение *рац*- и *мезо*-димеров [(60)+(61)] : (62) не зависело от материала катода (платина, ртуть) и природы растворителя. В безводном ДМФА были получены только соединения (60) и (62) в соотношении 3 : 2. Соединение (60) образуется из *рац*-(62) через



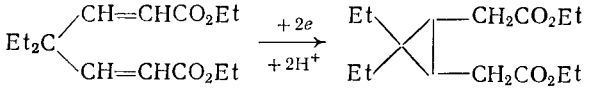


(29.56)

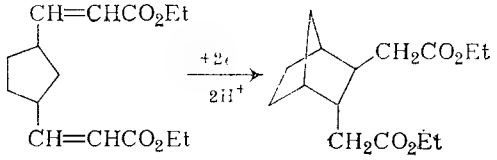
R= CO_2Me

соединение (**61**) в результате двух последовательных конденсаций по Михаэлю. Очень важным фактором является отличие в поведении *мезо-* и *рац-*(**62**). *мезо-*(**62**) совершенно не циклизуется, а *рац-*(**62**) циклизуется дважды, превращаясь полностью. Вполне возможно, что в случае эфиров коричной кислоты имеет место аналогичная ситуация и, таким образом, нет необходимости предполагать какую-либо определенную ориентацию молекул по отношению к электроду, поскольку димеризация вполне может протекать в удалении от электрода.

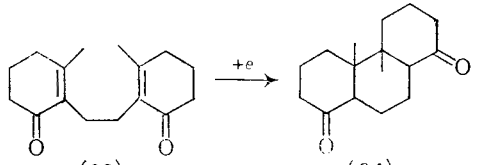
Имеются разрозненные данные, касающиеся аналогичной внутримолекулярной реакции — реакции электрогидроциклизации. Один из первых примеров такого рода реакций (уравнения 29.57, 29.58) был описан в работе [100]. Кетон (**63**) в водном ацетонитриле может быть регио- и стереоспецифически циклизован в пергидрофенантрен (**64**) с выходом 81 % (по выделенному веществу) [101]; другие продукты при этом не образуются.



цис/транс ≈ 0,9 (29.57)



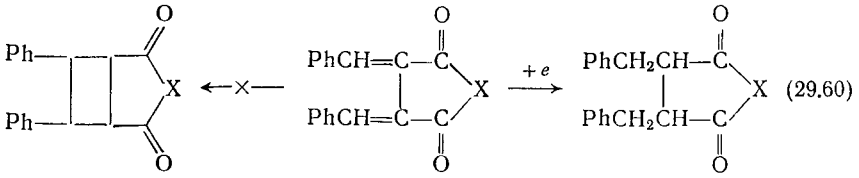
только *транс-* (29.58)



(**63**) (**64**) (29.59)

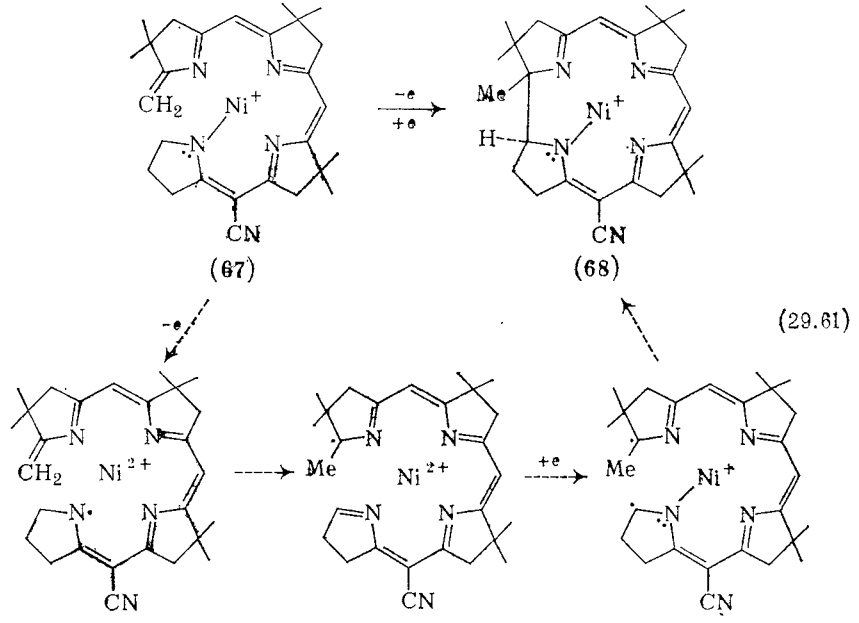
Принято считать, что при электрогидроциклизации происходят одновременно перенос электронов и образование цикла. Если это предположение верно, то реакция должна быть стереоспецифичной, что в свою очередь будет свидетельствовать о наличии взаимодействия между двумя активированными двойными связями. Стереохимия продукта в этом случае может быть предсказана на основании правил Вудварда — Гофмана. В качестве объекта такого рода исследования были выбраны [102] производные дибензилиденянтарной кислоты — *N*-метилимид (**65**) и соответствующий диметиловый эфир с различной стереохимией заместителей при двойных связях (*цис,цис* или *транс,транс*). Ожидали, что обычная электрогидроциклизация этих соединений приведет к производным труксиновой кислоты (**66**) (уравнение 29.60). Однако осуществить предполагаемую

корреляцию с правилами Вудварда — Гофмана оказалось невозможным, поскольку циклизация не протекала ни при каких условиях. Все образующиеся соединения представляли продукты восстановления двойных связей.



(**66**) (**65**) (29.60)

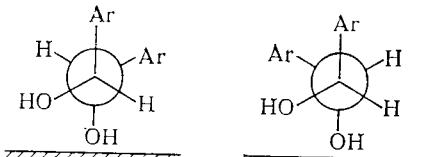
Элегантная реакция циклизации была осуществлена при синтезе корринов [103]. Окисление секокоррината никеля(II) (**67**) приводит к образованию радикала. Следующая стадия, перенос водорода к метиленовой группе, протекает как полностью внутримолекулярная реакция. Предполагают, что последующее катодное восстановление дает бирадикал, который циклизуется в продукт (**68**) (уравнение 29.61). В абсолютно безводных условиях выход коррина (**68**) составил 40 % [+48 % соединения (**67**)]. Данная реакция окисления — восстановления аналогична фотохимической циклоизомеризации A/D-секокоррина в коррин [однако соединение (**67**) фотохимически не циклизуется]. Другие примеры, например восстановление Δ^{18}-дегидросекокорринов в коррины, также свидетельствует о стереоспецифичности стадии циклизации, которая в случае этих систем может быть осуществлена электрохимически.



(**67**) (**68**) (29.61)

29.4.2. Реакции расщепления

Описана реакция стереоселективного расщепления 4,4′-дигидроксигидробензоина (**69**) [104]. Окислению подвергали смесь *мезо*- и *рац*-(**69**); расщепление до альдегида протекало только в случае *рац*-изомера (анод — малоуглеродистая сталь; pH 13,5). В этих условиях на поверхности анода происходило образование слоя, состоящего из оксида и гидроксида железа; предположили, что для переноса электрона необходимо образование комплекса между этим поверхностным слоем и гидроксигруппами субстрата (уравнение 29.62). Наличие стерических взаимодействий между ароматическими кольцами не позволяет *мезо*-(**69**) образовать такой комплекс. Причина, по которой не происходит окисления самого гидробензоина, не ясна.



рац-(69)

мезо-(69)

(29.62)

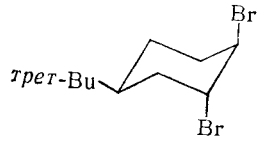
Расщепление связей углерод — галоген, углерод — кислород и углерод — сера было рассмотрено ранее (см. разд. 29.2.2).

Оптически активные фосфины и арсины могут быть легко получены с помощью реакции катодного расщепления оптически активных солей бензилтриалкилфосфония и -арсония. В обоих случаях реакция протекает с сохранением конфигурации [105—108] (см. гл. 22).

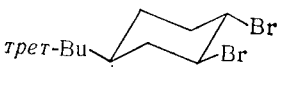
29.4.3. Реакции элиминирования

Соединения типа X—C—C—Y (X и Y — легко уходящие группы) восстанавливаются до алкенов. Наиболее подробно исследован случай, когда X и Y — галогены. Установлено, что легкость восстановления вицинальных дибромпроизводных сильно зависит от размера двугранного угла между связями C—Br, причем наиболее легко протекает восстановление бромидов, для которых этот угол равен 0 или 180° [104]. Наиболее отрицательного значения потенциал полуволны достигает, если этот угол равен 90°. Необычно большое влияние двугранного угла наблюдается для соединений (**70**)—(**74**). В некоторых системах, имеющих специфическую структуру, например в дигалогеннорборнанах (**75**) и (**76**) [105], этот эффект значительно меньше (потенциалы приведены отн. Ag/Ag+). Следует отметить, что в этом случае потенциал полуволны принимает необычно большое отрицательное значение, что, по-видимому, связано с образованием очень

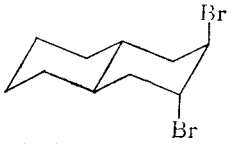
напряженного олефина — $\Delta^{1,2}$-норборнена, имеющего двойную связь при мостиковом атоме углерода.



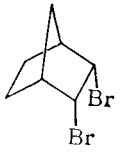
(**70**) −0,86 В



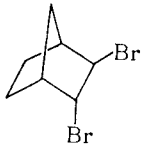
(**71**) −1,67 В



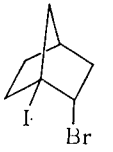
(**72**) −0,82 В



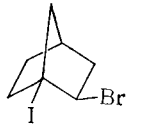
(**73**) −1,21 В



(**74**) −1,56 В



(**75**) −2,41 В



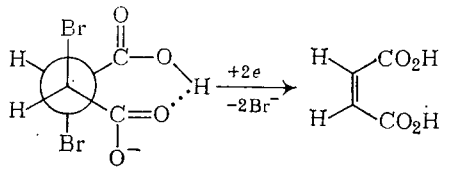
(**76**) −2,31 В

Существование упомянутой выше зависимости потенциала от размера двугранного угла позволяет предположить, что при угле 0 и 180° элиминирование протекает по синхронному механизму, а при угле около 90° — вероятно, в несколько стадий.

Восстановление простых ациклических вицинальных дигалогенпроизводных, для которых возможно свободное вращение вокруг центральной связи углерод — углерод, должно приводить к конформации с атомами галогена, находящимися в *анти*-положении по отношению друг к другу. Синхронное элиминирование должно быть стереоспецифичным: *мезо*-галогенпроизводные должны давать *транс*-алкены, а *рац*-галогенпроизводные — *цис*-алкены. Это действительно имеет место в случае *мезо*- и *рац*-2,3-дибромбутанов, которые в очень мягких условиях (ацетонитрил, тетрафторборат тетрабутиламмония) дают с количественным выходом соответственно *транс*- и *цис*-бутены-2 [106]. Попытки остановить процесс на стадии образования промежуточного карбаниона оказались безуспешными, что указывает на синхронный или почти синхронный характер процесса. Отмечали также, что в смеси двух изомерных бромидов, более легко восстанавливающийся из них может быть селективно дегалогенирован, в результате чего появляется возможность выделения в чистом виде изомера, получение которого другими методами невозможно. Так, например, восстановление смеси диаксиального и диэкваториального 1,2-дибром-4-*трет*-бутилциклогексана дает смесь диэквиаториального дибромпроизводного и 4-*трет*-бутилциклогексана.

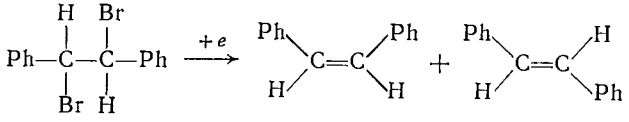
Более сложно протекает восстановление 2,3-дибромянтарных кислот [107]. Как и следовало ожидать, *мезо*-изомер, являющийся более легко восстанавливающимся изомером, дает фумаровую кислоту во всей области значений pH. В то же время *рац*-кислота превращается в фумаровую кислоту только при

низких (ниже 0,4) и высоких (свыше 6,9) значениях pH, тогда как в средней области pH происходит образование малеиновой кислоты, выход которой при pH 4 достигает максимального значения (70 %). При этом значении pH *рац*-кислота существует преимущественно в форме моноаниона, который является единственной частицей, способной принимать термодинамически более выгодную конформацию с внутримолекулярной водородной связью между карбоксильной и карбоксилатной группами и атомами брома в *транс*-положении (уравнение 29.63).



(29.63)

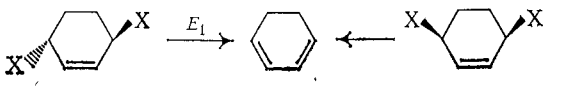
Однако элиминирование вицинальных атомов галогена не всегда является синхронным процессом; примером этого может служить восстановление 1,2-дибром-1,2-дифенилэтана [61]. *мезо*-Дигалогенпроизводное дает только *транс*-алкен, и из *рац*-изомера образуется смесь *цис*- и *транс*-стильбенов (уравнение 29.64). Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров зависит как от природы катиона фонового электролита, так и от его концентрации; в присутствии катиона большого размера и при его высокой концентрации выход *цис*-стильбена повышается (до 56 %). Это объясняют тем, что после восстановления одной связи углерод—бром образующийся анион может подвергаться либо непосредственному отщеплению второго атома брома, давая *цис*-стильбен, либо образовывать ионную пару, которая может существовать достаточно долго для того, чтобы отщеплению второго галогена предшествовало вращение вокруг двойной связи; в этом случае образуется *транс*-стильбен. Чем меньше размер катиона, тем легче образуется ионная пара и тем больше остается времени для того, чтобы успело произойти вращение. Соответствующие *рац*- и *мезо*-дихлориды дают *транс*-стильбен.



(29.64)

Как видно из приведенных примеров, синхронное элиминирование наблюдается только в случае простых систем, таких, как дибромбутаны и дибромциклогексаны, в то время как реакции галогенпроизводных, которые имеют группы, способные влиять на распределение электронной плотности (фенилпроизводные, карбоновые кислоты), могут протекать и по другим механизмам.

Как ни странно, не предпринималось попыток осуществить реакцию 1,4-элиминирования для систем типа 1,4-дигалогенбутена-2 (уравнение 29.65). Было бы интересно выяснить, будет ли и в случае электрохимического процесса как и гомогенной реакции [108], более предпочтительным *син*-элиминирование (E_2 более положителен, чем E_1).



(29.65)

Реакция электрохимического вицинального элиминирования была использована также и в синтезе ненасыщенных нуклеозидов [109]. Группами, отщепляющимися наряду с галогенид-ионом, были ацетокси- и гидроксигруппы и остаток урацила. Указанные группы в пятичленном цикле, от которого они отщепились, могли быть расположены относительно друг друга как в *транс*-, так и в *цис*-положении.

29.5. Сложность интерпретации стереохимических результатов электролиза

В идеальном случае эксперимент следует проводить таким образом, чтобы из полученных результатов можно было бы сделать вполне определенный вывод. Данный вывод должен быть, по возможности, однозначным, для чего в свою очередь нужно знать и контролировать все экспериментальные параметры, способные влиять на результаты. Для электрохимии, особенно при стереохимических исследованиях, это может оказаться трудно выполнимой задачей, поскольку не всегда известно, какие именно факторы определяют стереохимию реакции.

В частности, следует убедиться в отсутствии химической реакции, предшествующей электрохимической стадии. Это касается реакции изомеризации стероидов, связанной с изменением положения двойной связи (см. уравнение 29.13) [26], а также ряда других случаев. Так, например, при восстановлении карбоновых кислот следует соблюдать определенную осторожность, так как в процессе электровосстановления электролит приобретает щелочную реакцию и вероятность изомеризации субстрата возрастает. То же самое относится и к продуктам реакции и может быть проиллюстрировано многочисленными примерами, изложенными ранее, в которых эксперимент, выполненный в строго контролируемых условиях, демонстрировал нестабильность некоторых продуктов (см., например, [30]). Для проверки стабильности продуктов их нередко помещают на соответствующее время в те же условия (растворитель, фоновый электролит, температура и т. д.), в которых они находятся при электролизе. Однако и этого не всегда бывает достаточно, так как многие реакции изомеризации катализируются основаниями, и, следовательно, их скорость зависит от щелочности раствора, которая нередко изменяется в процессе электролиза. Кроме того, условия

вблизи электрода могут быть совершенно отличны от условий в объеме раствора и поэтому их невозможно воспроизвести без проведения электролиза.

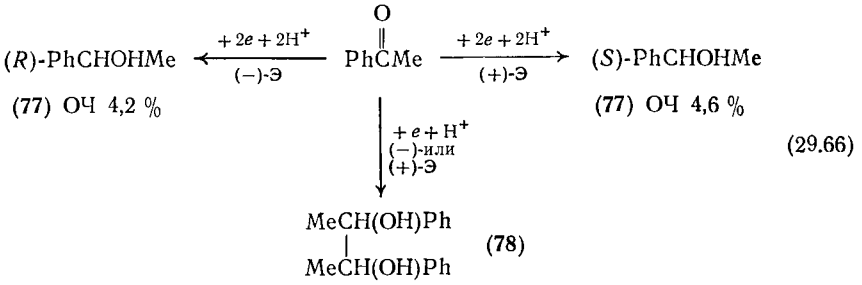
Вероятность того, что один и тот же продукт может образовываться двумя и более путями, не слишком велика, но один пример такого рода следует привести. В разделе, посвященном восстановлению галогенпроизводных, отмечалось, что при использовании ртутного катода этот процесс осложнен спонтанным образованием на электроде ртутьорганических соединений. Поскольку RHgX и R_2Hg восстанавливаются до одного и того же продукта RH, до которого может восстанавливаться и RX (см. уравнение 29.33), то появляется необходимость либо показать, что в условиях эксперимента ртутьорганические соединения не играют существенной роли в общем процессе, либо оценить степень их участия в данной реакции и сделать заключение о стереохимии их превращений.

При исследовании стереохимии какой-либо реакции может возникнуть необходимость идентификации всех продуктов и установления их стереохимии. Вторичные продукты, которые образуются в результате гомогенной реакции, следующей за электрохимической стадией, могут дать дополнительную информацию о первичных продуктах. Это может быть связано с тем, что два изомерных продукта могут вести себя весьма различным образом, и в предельном случае один из них будет полностью превращаться во вторичные продукты, тогда как другой будет вполне стабилен. Пример этого можно найти в разделе, посвященном электрогидродимеризации [97, 98] (см. уравнение 29.56). Случай, когда изомерные продукты реагируют различным образом, описан в работе [85].

В заключение хотелось бы высказать одно предостережение. Стало общепринятым привлекать «адсорбцию» для объяснения стереохимических результатов в органической химии. Однако следует отметить, что лишь в ограниченном числе случаев было доказано, что адсорбция оказывает решающее влияние на стереохимические результаты реакции. В других случаях известно, что адсорбция вообще не играет никакой роли. Для большинства же реакций степень влияния адсорбции на стереохимию не установлена, и исходя из простого благоразумия следует воздержаться от использования «адсорбции» в качестве универсального объяснения экспериментальных результатов, до тех пор, пока мы не будем располагать более детальными сведениями о механизме реакции.

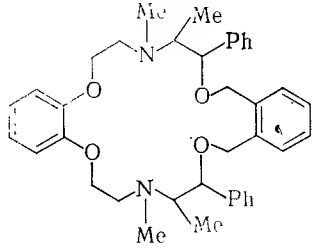
29.6. Использование оптически активных фоновых электролитов для асимметрической индукции [110—128]

В двойном электрическом слое (см. гл. 2) можно выделить внутреннюю и внешнюю (диффузную) части. Строение двойного слоя зависит от физических свойств электрода, природы фонового электролита, субстрата и растворителя. Исходя из электростатических соображений можно полагать, что концентрация катионов фонового электролита должна значительно возрастать во внутренней части этого слоя. С целью углубления представлений о роли фонового электролита, ацетофенон был подвергнут катодному восстановлению в присутствии хиральных солей. При использовании гидрохлооида (—)- или (+)-эфедрина [(—)-Э или (+)-Э] образующийся 1-фенилэтанол (77) обладал оптической активностью. Одновременно происходило образование пинакона (78) (выход 41 %), который был оптически неактивен и представлял смесь *мезо*- и *рац*-форм. При использовании (—)-Э·HCl было получено 44 % (*R*)-(+)-1-фенилэтанола с оптической чистотой 4,2 %; использование (+)-Э·HCl дало 38 % (*S*)-(—)-1-фенилэтанола с оптической чистотой 4,6 %.

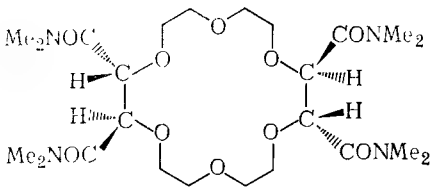


(29.66)

Таким образом, впервые было показано, что фоновые электролиты оказывают решающее влияние на структуру двойного слоя, что они влияют на адсорбцию субстрата и, следовательно, на стереохимию реакции (табл. 29.1). При анализе данных, приведенных в табл. 29.1 и цитируемых в ней работ, можно сделать ряд выводов. 1) При восстановлении алкилфенилкетонов в присутствии хиральных фоновых электролитов образуются в заметных количествах оба энантиомерных спирта карбинола (77) (т. е. восстановление является асимметрическим процессом). Образующийся наряду с ними пинакон (78), если процесс проводится в неводной среде, не обладает оптической активностью. 2) Соотношение (77) : (78) определяется структурой фонового электролита потенциалом, плотностью тока, температурой, природой растворителя и материала электрода, pH и природой и размером алкильных заместителей. В присутствии элек-



(79)



(80)

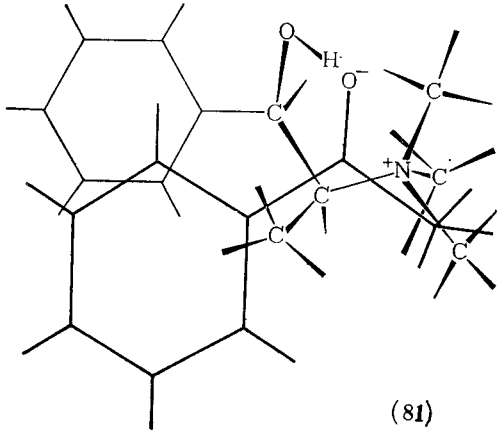
Таблица 29.1. Зависимость конфигурации и оптической чистоты спиртов, полученных из ацетофенона (R=Me) и пивалофенона (R=Me_3C), от конфигурации хиральных электролитов

№ п/п	$PhCHR'-CHMe-\overset{+}{N}MeR''R'''\ X^-$				$PhCHOHR$			Литература
	R′	R″	R‴	конфигурация	R	конфигурация	оптический выход, %	
1	OH	H	H	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(+)-*R*	4—5	[110, 111]
2	OH	H	H	(+)-1*S*, 2*R*	Me	(−)-*S*	4—5	[112, 113]
3	OH	H	Me	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	2—3	[112, 113]
4	OH	H	Me	(+)-1*S*, 2*R*	Me	(+)-*R*	2—3	[112, 113]
5	OH	Me	Me	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	7—10	[112, 133]
6	OH	Me	Me	(+)-1*S*, 2*R*	Me	(+)-*R*	7—10	[112, 133]
7	H	H	H	(+)-2*S*	Me	(−)-*R*	1—2	[112, 113]
8	H	H	H	(−)-2*R*	Me	(+)-*S*	1—2	[112, 113]
9	H	H	Me	(+)-2*S*	Me	(−)-*S*	1—2	[112, 113]
10	H	Me	Me	(−)-2*S*	Me	(−)-*S*	2	[112, 113]
11	OH	Me	$(CH_2)_3CN$	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	8—19 [а]	[113]
12	OH	Me	$(CH_2)_6Me$	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	3	[114]
13	OH	Me	$(CH_2)_6CN$	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	7	[114]
14	OH	Me	$(CH_2)_6OMe$	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	6	[114]
15	OH	Me	$(CH_2)_6OPh$	(−)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	5 [б]	[114]
16	OH	Me	$(CH_2)_6SC_6H_4Me$-*n*	(+)-1*R*, 2*S*	Me	(−)-*S*	5	[114]
17	OH	Me	$(CH_2)_3Me$	(−)-1*R*, 2*S*	Me_3C	(−)-*S* (−)-*R* [в]	6,5 13 [в]	[115]
18	OH	Me	$(CH_2)_3CN$	(−)-1*R*, 2*S*	Me_3C	(−)-*S*	9,8 4 [в]	[115]
19	OH	Me	$(CH_2)_6Me$	(−)-1*R*, 2*S*	Me_3C	(−)-*S*	7 18 [в]	[115]
20	OH	Me	$(CH_2)_{11}Me$	(−)-1*R*, 2*S*	Me_3C	(−)-*S*	3 16 [в]	[115]
21	Краун-эфир (79)			(*K*-комплекс)	Me	—	≈ 2	[114]
22	Краун-эфир (80)			(*K*-комплекс)	Me	—	2—2,5	[114]
23	Хинидин			—	Me	(−)-*S*	14—15	[116]
24	Хинин			—	Me	(+)-*R*	6—7	[116]
25	Цинхонин			—	Me	(−)-*S*	8—10	[116]
26	Цинхонидин			—	Me	(+)-*R*	2—2,5	[116]
27	Хинидина α-метиодид			—	Me	(+)-*R*	2	[116]

[а] 19 % при −30 °C; [б] Увеличивается выход пинакона. [в] При восстановлении $NaBH_4$.

тролита, использованного в опыте 5 (см. табл. 29.1), соотношение соединений (77):(78) менялось в зависимости от природы RRCOPh: 38 : 30 (R = Me), 46 : 32 (R = Et), 64 : 18 (R = $CHMe_2$), 73 : 4 (R = CMe_3). 3) Оптический выход спирта (77) зависит от конфигурации функциональных групп в хиральном электролите, участвующем в формировании структуры продукта. 4) Наличие OH-групп в солях эфедрина повышает оптическую чистоту, и, следовательно, они принимают участие в определяющем конфигурацию взаимодействия между субстратом и фоновым электролитом. В отсутствие OH-групп (опыты 11—20; см. табл. 29.1) наблюдается существенное понижение степени оптической индукции и сохранение конфигурации предпочтительного энантиомера. 5) Наличие сильно адсорбирующихся групп (опыты 11—20; см. табл. 29.1) не влияют на оптическую индукцию (хиральные эфедриниевые соли, использованные в опытах 17—20, выступали в качестве катализаторов в межфазном каталитическом восстановлении пиволофенонов до 2,2-диметилпропанолов, имеющих обратную конфигурацию). 6) При восстановлении ацетофенона в присутствии калиевых комплексов хиральных краун-эфиров (опыты 21 и 22; см. табл. 29.1) оптический выход был низким. 7) Размер алкильных групп в RCOPh также влияет на оптическую индукцию. В присутствии хиральной соли, использованной в опыте 5, оптическая чистота продукта составляла: 8,4 (R = Me), 7,2 (R = Et), 5,8 (R = $CHMe_2$), 2,5 % (R = CMe_3). 8) Влияние, оказываемое производными хинина при электровосстановлении ацетофенона [116], также сильно зависело от структуры. Максимальная оптическая чистота наблюдалась при −1,8 В (отн. $Hg/HgSO_4$). 9) Для объяснения результатов асимметрического восстановления ацетофенона в присутствии иона диметилэфедриния можно принять в качестве рабочей гипотезы следующее: а) ониевый центр $\overset{+}{N}Me$, атомы водорода при α- и β-углеродных атомах, а также бензольное кольцо не сольватированы и расположены на поверхности электрода; OH- и Me-группы направлены в раствор; б) происходит образование водородной связи между карбонильной группой субстрата и OH- группой катиона фонового электролита; в) фенильная группа ацетофенона в соответствии с правилом Крама занимает предпочтительное положение над фенильной группой фонового электролита; Me-группа ацетофенона ориентирована таким образом, чтобы занять предпочтительное положение вблизи самой большой группы электролита $^+NMe_3$; г) перенос электронов происходит от электрода на определенным образом ориентированную молекулу ацетофенона, в результате чего образуется хиральный карбанион. Предполагаемое строение переходного состояния при восстановлении ацетофенона показано в формуле (81); для подтверждения его строения необходимы дальнейшие исследования. 10) В случае системы *n*-бромацетофенон-Et_4N^+ методом тензаметрии удалось наблюдать [117] соадсорбцию «аддукта», аналогичного описанному в п. 9. 11) Основным продуктом восстановления ацетофе-

нона в безводном ацетонитриле в присутствии хиральных солей (например, опыт 5; см. табл. 29.1) является оптически активный пинакон [118]. Для объяснения этого поразительного результата предположили, что асимметричность димеризации обусловлена образованием аддукта между кетильным анион-радикалом и оптически активным фоновым электролитом. В протонной среде происходит замена хирального катиона на протон и образуется только неактивный пинакон. 12) Впервые убедительно показано [119] участие растворителя в процессе восстановления ацетофенона. При использовании в качестве растворителя (+)-1,4-бис(диметиламино)-2,3-диметоксибутана и бромида лития в качестве фонового электролита был получен пинакон с оптическим выходом 6 %. 13) Описано [120] использование «хирального» электрода, который образуется в результате возникновения ковалентных связей между поверхностью графитового электрода и молекулами метиловых эфиров аланина или лейцина. Согласно сообщению авторов [120] было проведено асимметрическое восстановление прохиральных карбонильных групп, например 4-ацетилпиридина и эфиров фенилглиоксалевой кислоты. Однако другим исследователям [121, 122] не удалось воспроизвести эти результаты. Тем не менее 4,8 %-ная оптическая индукция была достигнута при восстановлении ацетофенона на угольном электроде, который предварительно подвергали анодному окислению в среде, содержащей фоновый электролит, использованный в опыте 18 (см. табл. 29.1), т. е. бромид (1*R*, 2*S*)-*N*-метил-*N*(3-цианопропил)эфедриния [121].



(81)

Эфиры фенилглиоксалевой кислоты [124—127]. Исследовано [124—127] влияние различных факторов на оптический выход при электровосстановлении фенилглиоксалевой кислоты на ртутном катоде в присутствии оптически активного фонового электролита (уравнение 29.67). Способность таких соединений к индукции оптической активности в равной мере зависит как от их адсорбции на ртути, так и от природы субстратов. Электровосстановление следует проводить при относительно низкой плотности тока и оптимальном значении pH. Как уже упоминалось, скорость определяющей стадией в случае асимметрической индукции является образование аддукта из карбаниона и хирального агента, протонирование которого протекает, по крайней мере частично, с сохранением конфигурации карбаниона,

$$PhCOCO_2H \xrightarrow{+2e+2H^+} PhCH(OH)CO_2H \qquad (29.67)$$

Оптическая индукция наблюдалась при использовании следующих алкалоидов [оптический выход; конфигурация преобладающего энантиомера]: иохимбин [1,9; *S*-(+)], стрихнин [19; *R*-(—)], бруцин [11,3; *R*-(—)], эметин [3,2; *S*-(+)]; хинидин [2; *R*-(—)], кодеин [1,5; *R*-(—)] и морфин [0,5; *S*-(+)]. В случае наркотина, хинина, цинхонидина, цинхолина, спартеина, эфедрина и амфетамина оптическая индукция не наблюдалась. Влияние строения и концентрации алкалоида, а также pH на процесс электровосстановления были исследованы полярографически [126].

Примером диастереоизомерной селективности может служить восстановление на ртутном электроде метилового эфира фенилглиоксалевой кислоты [127].

Ацетилпиридины как модели прохиральных субстратов.

Было проведено [123] электровосстановление 2-, 3- и 4-ацетилпиридинов при pH 4,5 в смеси вода — этанол (1 : 1) в присутствии ряда алкалоидов ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). При этом имела место оптическая индукция; в случае хинина, хинидина, резерпина, эфедрина и эдерина оптическая индукция не наблюдалась. Для 3-ацетилпиридина асимметрическая индукция не наблюдалась ни с одним из перечисленных алкалоидов. Оптические выходы спиртов, образующихся из 2-ацетилпиридина (I) и 4-ацетилпиридина (II) в присутствии этих алкалоидов, приведены ниже (в %):

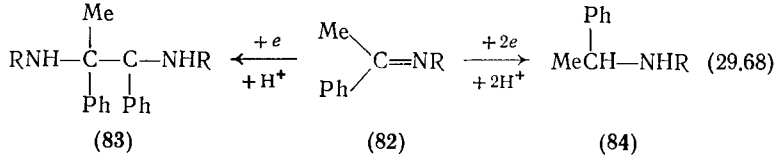
Алкалоид	I	II	Алкалоид	I	II
Стрихнин	47,5	40	Цинхонидин	2	0
Бруцин	27	18	Иохимбин	5	4
Цинхонин	2,5	0	Спартеин	2	0

При использовании в качестве «индуктора» оптической активности стрихнина были получены данные, характеризующие зависимость оптического выхода реакции восстановления 2- и 4-ацетилпиридинов от температуры, растворителя, pH и концентрации алкалоида. Оптимальные результаты получены при pH 4,5, концентрации стрихнина $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $E = -0{,}5$ В (отн. нас. КЭ). Образующийся одновременно пинакон был оптически неактивен.

Поскольку использованные алкалоиды имеют структуру, более сложную, чем, например, эфедрин или α-фенилэтиламин, трудно проанализировать «конформацию» комплекса,

образующегося в данном случае между анион-радикалом и катионом фонового электролита.

Шиффовы основания [128]. Шиффовы основания (82) восстанавливаются до гидродимеров (83) и вторичных аминов (84). Прохиральное соединение (82) восстанавливали в средах, содержащих ряд хиральных электролитов (всего 36); продукт (83) не обладал оптической активностью; в случае соединения (84) оптическая индукция достигала 11 %. Восстановление *N*-(α-метилбензилиден)бензиламина, как и восстановление ацетофенона в присутствии производных эфедрина, ψ-эфедрина или дезоксиэфедрина, играющих роль фонового электролита, приводило к энантиомерам, имеющим ту же конфигурацию, что и исходные вещества, и близкую оптическую чистоту. Проведено систематическое исследование влияния структуры хиральных α-метилбензиламинов (электролиты) на процесс восстановления прохирального соединения (82). Выяснено также влияние концентрации и оптической чистоты электролита, температуры, pH, потенциала катода и плотности тока.



(83) (82) (84)

R = $PhCH_2$, *рац*-PhCH(Me), (+)-*S*-PhCH(Me), *цикло*-C_6H_{11}

Оценена роль «внутренних» и «внешних» факторов в процессе асимметрического восстановления (+)-*S*-*N*-(α-метилбензилиден)-α-метилбензиламина. На примере соответствующих субстратов проведено сравнение энантиоселективности процессов электрохимического и каталитического восстановления, а также реакции восстановления гидридами.

Предполагают, что оптическая индукция при электрохимическом восстановлении прохирального соединения (82) является результатом «внешнеконформационного взаимодействия» между субстратом и электролитом; на основании этого проанализированы изменения в типе субстрата, его структуре и конфигурации. Предполагают, что электролит, способный (как показано методом переменнотоковой полярографии) специфически адсорбироваться, взаимодействует с субстратом с образованием переходного комплекса с переносом заряда, в котором важную роль играют также водородные связи. Циклические электролиты, конформационная подвижность которых значительно ниже, чем у соответствующих нециклических аналогов, проявляют энантиоселективность по отношению к той же самой абсолютной конфигурации, но оптические выходы при их использовании ниже. Наиболее высокий оптический выход достигается в случае дичетвертичных солей.

Библиографический список

1. Некоторые краткие обзоры включены в работы: (а) A. J. Fry, *Top. Curr. Chem.*, *34*, (1972); (б) L. G. Feoktiskov, in *Progress in Electrochemistry of Organic Compounds* (A. N. Frumkin and A. B. Ershler, eds.), Plenum, New York, 1971, pp. 135—171; (в) B. E. Conway and E. J. Rudd, in *Technique of Electroorganic Synthesis* (N. L. Weinberg, ed.), Part I, Wiley, New York, pp. 210—222; (г) K. P. Butin, Russ. Chem. Rev., *40*, 525 (1971).
2. L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russell, and M. Oku, J. Am. Chem. Soc., *96*, 5806 (1974).
3. J. Kopilov, E. Kariv, and L. L. Miller, ibid., *99*, 3450 (1977).
4. З. В. Тодрес//Усп. хим. 1974. Т. 43. С. 2274; (а) F. D. Mango and W. A. Bonner, J. Org. Chem., *29*, 1367 (1964); (б) B. J. Piersma, in *Electrosorption* (E. Gileadi, ed.), Plenum, New York, 1967, Chep. 2. 195—210; D. J. Schiffrin, in *Electrochemistry, Specialist Periodical Reports*, Vol. 3, Chemical Society, London, 1973. Chap. 4; (в) J. M. Hale, in *Reactions of Molecules at Electrodes* (N. S. Hush, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971; (г) H. Dahms and M. Green, J. Electrochem. Soc., *110*, 1075 (1963); J. O'M. Bockris, M. Green, and D. A. J. Swinkels, ibid., *111*, 743 (1964); X. de Hemptinne, Ann. Soc. Sci. Brux., *80*, 140 (1966); (д) E. I. Heiba, R. M. Dessau, and W. J. Koehl, Jr., J. Am. Chem. Soc., *91*, 6830 (1969); (е) К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин//Усп. хим. 1968. Т. 37. С. 2162.
5. K. Koyama, T. Ebara, T. Tani, and S. Tsutsumi, Can. J. Chem., *47*, 2484 (1969).
6. H. Baltes, L. Stork, and H. J. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 318 (1979).
7. M. Katz, O. Saygin, and H. Wendt, Electrochim. Acta, *19*, 193 (1974).
8. W. Schmidt and E. Steckhan, J. Electroanal. Chem., *101*, 123 (1979).
9. H. Baltes, L. Stork, and H. J. Schäfer, Chem., Ber., *112*, 807 (1979).

9a. H. Baltes, E. Steckhan, and H. J. Schäfer, ibid., *111*, 1294 (1978).

10. (а) W. B. Smith and H. Gilde, J. Am. Chem., Soc., *81*, 5325 (1959). (б) W. B. Smith and H. Gilde, ibid., *83*, 1355 (1961).
11. (а) R. F. Garwood, C. J. Scott, and B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 14 (1965). (б) C. Walling and W. Thaler, J. Am. Chem. Soc., *83*, 3877 (1961).
12. T. Shono and A. Ikeda, Chem. Lett., 311 (1976).
13. A. J. Baggaley and R. Brettle, J. Chem. Soc. C, 2055 (1968).
14. L. Cedheim and L. Eberson, Acta Chem. Scand., *B29*, 904 (1975).
15. S. D. Ross, M. Finkelstein, and J. J. Uebel, J. Org. Chem., *34*, 1018 (1969).
16. K. Yoshida and T. Fueno, ibid., *36*, 1523 (1971).
17. K. Yoshida, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 20 (1978).
18. K. Yoshida, T. Saeki, and T. Fueno, J. Org. Chem., *36*, 3673 (1971).
19. L. Eberson, Acta Chem. Scand., *B34*, 747 (1980).
20. R. A. Benkeser and C. A. Tincher, J. Org. Chem., *33*, 2727 (1968).
21. K. N. Campbell and E. E. Young, J. Am. Chem. Soc., *65*, 965 (1943).
22. L. Horner and H. Röder, Liebigs Ann. Chem., *723*, 11 (1969).
23. Ref. 1a, p. 38.
24. K. Junghans, Chem. Ber., *106*, 3465 (1973).
25. K. Junghans, ibid., *109*, 395 (1976).
26. K. Junghans, ibid., *107*, 3191 (1974).
27. L. Horner and H. Röder, Justus Liebigs Ann. Chem., *723*, 11 (1969).
28. I. Rosenthal, J. R. Hayes, A. J. Martin, and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *80*, 3050 (1958).
29. J. Sarrazin and A. Tallec, Tetrahedron Lett., 1579 (1977).
30. J. Sarrazin and A. Tallec, Nouv. J. Chim., *3*, 571 (1979).

30a. S. Taouannot, R. Hazard, and A. Tallec, J. Electroanal. Chem., *111*, 397 (1980).

31. A. D. Moro, G. Farnia, F. Marcuzzi, and G. Melloni, Nouv. J. Chim, *4*, 3 (1980).

32. R. N. Gourley, J. Grimshaw, and P. G. Millar, J. Chem. Soc. C, 2318 (1970).
33. См. сс. [1a], p. 36.
34. S. Wawzonek, E. W. Blaha, R. Berkey, and M. E. Runner, J. Electrochem. Soc., *102*, 235 (1955).
35. R. Dietz, M. E. Peover, and B. E. Larcombe, Discuss. Faraday Soc., *45*, 161 (1968).
36. P. Anziani, A. Aubry, and R. Cornubert, Compt. Rend., *225*, 878 (1947).
37. T. Nonaka, S. Wachi, and T. Fuchigami, Chem. Lett., 47 (1977).
38. T. Shono and M. Mitani, Tetrahedron, *28*, 4747 (1972).
39. J. P. Coleman, R. J. Holman, and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 879 (1976).
40. R. J. Holman and J. H. P. Utley, ibid., 884 (1976).
41. G. Le Guillanton, Tetrahedron Lett., 2567 (1978).
42. G. Le Guillanton and M. Lamant, Nouv. J. Chim., *2*, 157 (1978).
43. T. Shono, I. Nishiguchi, H. Ohmizu, and M. Mitani, J. Am. Chem. Soc., *100*, 545 (1978).
44. A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, and A. K. Serelis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 482 (1980).
45. A. J. Fry and R. G. Reed, J. Am. Chem. Soc., *91*, 6448 (1969).
46. A. J. Fry and J. H. Newberg, ibid., *89*, 6374 (1967).
47. S. Allenmark and B. Helgle, Acta Chem. Scand., *27*, 1816 (1973).
48. M. Jubault, E. Raoult, J. Armand, and L. Boulares, J. Chem. Soc.. Chem. Commun., 250 (1977); M. Jubault, ibid., 953 (1980).
49. L. Eberson and H. Sternerup, Acta Chem. Scand., *26*, 1431 (1972); see also J. Dirlam, L. Eberson, and H. Sternerup, Chem.-Ing.-Tech., *44*, 178 (1972).
50. J. P. Dirlam and L. Eberson, Acta Chem. Scand., *26*, 1454 (1972).
51. S. H. Pines, J. Org. Chem., *38*, 3854 (1973).
52. C. K. Mann, J. L. Webb, and H. M. Walborsky, Tetrahedron Lett, 2249 (1966).
53. J. L. Webb, C. K. Mann, and H. M. Walborsky, J. Am. Chem. Soc., *92*, 2042 (1970).
54. R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen, and T. Chivers, ibid., *88*, 460 (1966).
55. R. Annino, R. E. Erickson, J. Michalovic, and B. McKay, ibid., *88*, 4424 (1966).
56. A. J. Bard and A. Merz, ibid., *101*, 2959 (1979).
57. R. B. Yamasaki, M. Tarle, and J. Casanova, J. Org. Chem., *44*, 4519 (1979).
58. T. Nonaka, T. Ota, and K. Odo, Bull. Chem. Soc. Jpn., *50*, 419 (1977).
59. J. Casanova and L. Eberson, in *The Chemistry of Functional Groups*, Vol. 2: *The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond* (S. Patai, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 1028.
60. C. M. Fischer and R. E. Erickson, J. Org. Chem., *38*, 4236 (1973).
61. H. Lund and E. Hobolth, Acta Chem. Scand., *B30*, 895 (1976).
62. A. J. Fry and R. H. Moore, J. Org. Chem., *33*, 1283 (1968).
63. R. E. Erickson, R. Annino, M. D. Scanlon, and G. Zon, J. Am. Chem. Soc., *91*, 1767 (1969).
64. A. J. Fry and R. G. Reed, ibid., *94*, 8475 (1972).
65. A. J. Fry and W. E. Britton, J. Org. Chem., *38*, 4016 (1973).
66. A. J. Fry and G. S. Ginsburg, J. Am. Chem. Soc., *101*, 3927 (1979) и приведенные там ссылки.
67. A. J. Fry and M. Mitnick, ibid., *91*, 6207 (1969).
68. T. Nonaka, T. Ota, and T. Fuchigami, Bull. Chem. Soc. Jpn., *50*, 2965 (1977).
69. R. E. Erickson and C. M. Fischer, J. Org. Chem., *35*, 1604 (1970).
70. L. Horner and R. Singer, Chem. Ber., *101*, 3329 (1968).
71. T. Shono, Y. Matsumara, K. Tsubata, and Y. Sugihara, Tetrahedron Lett., 2157 (1979).
72. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, J. Org. Chem., *34*, 2807 (1969).

73. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, Electrochem. Soc. Meet., New York, May 4—9, 1969, Extended Abstracts, p. 359.
74. J. H. Stocker and R. M. Jenevein, Coll. Czech. Chem. Commun., *36*, 925 (1971), and references cited therein.
75. H. Lund and A. D. Thomsen, Acta Chem. Scand., *23*, 3567 (1969).
76. J. Grimshaw, J. T. Grimshaw, and E. J. F. Rea, J. Chem. Soc. C, 683 (1971).
77. J. Grimshaw and J. S. Ramsey, ibid., 653 (1966).
78. D. F. Tomkins and J. Wagenknecht, J. Electrochem. Soc., *125*, 372 (1978).
78a. C. Z. Smith and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 492 (1981).
79. C. P. Andrieux and J. M. Savéant, Bull. Soc. Chim. Fr., 3281 (1972).
80. A. Bewick and H. P. Cleghorn, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 2, 1410 (1973); A. Bewick and D. J. Brown, ibid., 99 (1977).
81. W. J. M. van Tilborg and C. J. Smit, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *98*, 532 (1979).
82. V. J. Puglisi, G. L. Clapper, and D. H. Evans, Anal. Chem., *41*, 279 (1969).
83. D. H. Evans, частное сообщение, 1971.
84. M. Perrin, P. Pouillen, G. Mousset, and P. Martinet, Tetrahedron, *36*, 221 (1980).
85. A. J. Klein and D. H. Evans, J. Org. Chem., *42*, 2560 (1977).
86. F. Ammar. C. P. Andrieux, and J. M. Savéant, J. Electroanal. Chem., *53*, 407 (1974).
87. R. N. Gourley and J. Grimshaw, J. Chem. Soc. C, 2388 (1968); см. также сс. [77].
88. T. Nonaka, A. Udagawa, and K. Odo, Chem. Lett., 1261 (1975).
89. T. Nonaka and M. Asai, Bull. Chem. Soc. Jpn., *51*, 2976 (1978).
90. E. Touboul and G. Dana, Tetrahedron, *31*, 1925 (1975).
91. E. Touboul and G. Dana, J. Org. Chem., *44*, 1397 (1979).
92. L. A. Paquette, I. Itoh, and W. B. Farnham, J. Am. Chem. Soc., *97*, 7280 (1975); см. также p. 7283.
93. J. M. Bobbitt, I. Noguchi, H. Yagi, and K. H. Weisgraber, ibid., *93*, 3551 (1971).
94. L. Horner and D. Skaletz, Liebigs Ann. Chem., 1210 (1975).
94a. C. L. Wilson and K. B. Wilson, Trans. Electrochem. Soc., *84* (1943).
95. L. H. Klemm and D. R. Olson, J. Org. Chem., *38*, 3390 (1973).
96. L. A. Avaca and J. H. P. Utley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 971 (1975).
97. J. T. Andersson and L. Eberson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 565 (1976).
98. J. T. Andersson, L. Eberson, and C. Svensson, Acta Chem. Scand., *B32*, 234 (1978); J. T. Andersson, unpublished results.
99. J. Albertsson, A. Oscarsson, and C. Svensson, Acta Crystallorg., *B34*, 3041 (1978).
100. J. D. Anderson, M. M. Baizer, and J. P. Petrovich, J. Org. Chem., *31*, 3890 (1966).
101. L. Mandell, R. F. Daley, and R. A. Day, Jr., ibid., *41*, 4087 (1976).
102. J. T. Andersson and L. Eberson, Nouv. J. Chim., *1*, 413 (1977).
103. A. Eschenmoser, Chem. Soc. Rev., *5*, 377 (1976).
104. J. Závada, J. Krupicka, and J. Sicher, Coll. Czech. Chem. Commun., *28*, 1664 (1963).
105. E. Stamm, L. Walder, and R. Keese, Helv. Chim. Acta, *61*, 1545 (1978).
106. J. Casanova and H. R. Rogers, J. Org. Chem., *39*, 2408 (1974).
107. P. J. Elving, I. Rosenthal, and A. J. Martin, J. Am. Chem. Soc., *77*, 5218 (1955).
108. K. H. Overton, Chem. Soc. Rev., *8*, 451 (1979).
109. T. Adachi, T. Iwasaki, I. Inoue, and M. Miyoshi, J. Org. Chem., *44*, 1404 (1979).
110. L. Horner and D. Degner, Tetrahedron Lett., 5889 (1968).

111. L. Horner and D. Degner, Electrochim. Acta, *19*, 611 (1974).
112. L. Horner and R. Schneider, Tetrahedron Lett., 3133 (1973).
113. D. Brown and L. Horner, Justus Liebigs Ann. Chem., 77 (1977).
114. L. Horner and W. Brich, Chem. Ber., *111*, 574 (1978).
115. L. Horner and W. Brich, Justus Liebigs Ann. Chem., 710 (1978).
116. E. Kariv, H. A. Terni, and E. Gileadi, Electrochim. Acta, *18*, 433 (1973).
117. W. J. M. van Tilborg, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, *96*, 213 (1977).
118. W. J. M. van Tilborg and C. J. Smit, Tetrahedron Lett., 3651 (1977); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, *97*, 89 (1978).
119. D. Seebach and H. A. Oei, Angew. Chem., *87*, 629 (1975).
120. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *97*, 3549 (1975).
121. L. Horner and W. Brich, Justus Liebigs Ann. Chem., 1354 (1977).
122. L. Eberson, частное сообщение, 1977.
123. (а) J. Kopilov, S. Shatzmiller, and E. Kariv, Electrochim. Acta, *21*, 535 (1976); (б) J. Kopilov, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *99*, 3450 (1977).
124. M. Jubault, E. Raoult, and D. Peltier, C. R. Acad. Sci., Ser. C. *277*, 583 (1973).
125. M. Jubault, E. Raoult, and D. Peltier, Electrochim. Acta., *19*, 865 (1974).
126. M. Jubault, E. Raoult, and D. Peltier, ibid., *21*, 407 (1976).
127. M. Jubault, E. Raoult, and D. Peltier, ibid., *22*, 67 (1977).
128. L. Horner and D. Skaletz, Justus Liebigs Ann. Chem., 1365 (1977).

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГЛАВА 30. ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Д. Дэнли

Несмотря на то, что история электрохимической промышленности восходит к началу 1800-х годов, лишь незначительное число электрохимических способов получения органических веществ нашло промышленное применение. Отсутствие интереса к получению органических веществ электролизом нельзя объяснить недостатком фундаментальных химических исследований, так как значительная работа в этой области проводилась в течение XIX и в начале XX веков. Тот факт, что электролиз не стал общим способом крупномасштабного получения химических веществ, объясняется следующими причинами: трудностями масштабного перехода ввиду пространственных особенностей электродного процесса (двухмерности электрода); сравнительно низким выходом по току; недостатками разделения католита и анолита с помощью диафрагм.

В новых промышленных процессах органического электросинтеза основная проблема — пространственная — в некоторой степени решена благодаря применению простых фильтр-прессных электролизеров или путем использования электродов с развитой поверхностью, состоящих из мелких частиц. Работы в области электродиализа привели к новым подходам к решению

вопросов, связанных с миграцией ионов, что явилось одновременно причиной и следствием большого успеха, достигнутого в области создания ионообменных мембран. Нужно отметить, что даже при равной стоимости электрохимические процессы имеют определенные преимущества перед химическими, поскольку электрохимические производства меньше загрязняют окружающую среду, обладают более высокой селективностью и дают меньше побочных продуктов.

Применение электрохимической технологии в промышленности подробно рассмотрено в работе [1], а проблемы, связанные непосредственно с крупномасштабным электролизом органических соединений — в работе [2]. Вопросы конструирования электролизеров и технологии электрохимического синтеза подробно изложены в монографиях [3, 4]. Полезным руководством по устройствам, обеспечивающим турбулентное движение электролита, конфигурации ячеек, а также по анализу утечек тока, может служить книга [5]. Опубликован обзор по промышленному электролизу [6], а также серия обзоров патентной литературы по электрохимической технологии [7].

Электрохимик-органик, занимающийся исследовательской работой, привык к таким понятиям, как электродный материал, плотность тока, состав электролита, pH и температура. Однако при изучении процессов, которые можно использовать в промышленности, важна совершенно иная информация. В данной главе будут рассмотрены: 1) физическая и химическая стабильность электродов; 2) обеднение электролита и загрязнение электродов; 3) характеристики диафрагмы; 4) оптимальное соотношение между стоимостью энергии и стоимостью электролизеров и вспомогательного оборудования; 5) способы, обеспечивающие равный массоперенос к электродам и через диафрагму. При проведении препаративного электролиза перед исследователем возникает ряд вопросов. Какое повышение температуры допустимо? Какова предельная плотность тока? Каков срок работы электродов и диафрагм? Какие материалы можно применять? Насколько интенсивно нужно перемешивать раствор? Как выделить полученный продукт и обеспечить многократное использование электролита? Хотя на многие вопросы нельзя получить исчерпывающий ответ, не проведя предварительно обширных исследований процесса, все же определенную информацию можно получить, изучая процесс в лабораторных условиях.

В ряде статей рассмотрены вопросы технологии получения органических соединений электролизом [7—12], наиболее исчерпывающие сведения содержатся в работах [8]. Электрохимии органических соединений посвящены монографии [13—16]. Составлена библиография по электросинтезу органических соединений с 1801 по 1975 гг. [17]. В последние годы выдается много патентов по электросинтезу органических соединений.

Эта глава делится на две основные части: в первой части изложены принципы и методы промышленного электролиза

органических веществ, во второй — описана технология нескольких промышленных процессов, а также способов, которые могут найти промышленное применение.

30.1. Конструкции электролизеров

Сравнение непрерывного и периодического процессов. Лабораторные исследования электросинтеза органических соединений обычно проводят в электролизерах периодического действия; конструкции промышленного оборудования ориентированы на проведение непрерывных процессов. Преимущества работы в периодическом режиме те же, что и в обычных химических реакциях. Одним из основных преимуществ является возможность следить за скоростями конкурирующих реакций в зависимости от изменения состава электролита. Кривые, связывающие селективность процесса и выход по току с общим количеством прошедшего электричества, дают информацию, полезную для выбора оптимальных условий электролиза.

Обычно предпочитают вести непрерывный электролиз, так как при этом легче контролировать температуру и состав электролита, что в свою очередь улучшает селективность процесса и выход по току. Кроме того, в непрерывных системах ток и количество отводимого тепла постоянны во времени, что позволяет применять более эффективные конструкции электрооборудования и теплообменников.

При проведении непрерывного процесса католит и анолит определенного состава подают в ячейку с постоянной скоростью и равные количества их непрерывно выводят для поддержания постоянного состава раствора в электролизере. Электролит можно однократно пропускать через электролизер или же он может циркулировать по замкнутому контуру (рис. 30.1). Такая принудительная циркуляция по наружному контуру обеспечивает отвод тепла, выделяющегося в электролизере. Степень конверсии реагентов определяется отношением количества электричества, пропускаемого через электролизер, к скорости подачи реагирующих веществ в электролизер (или циркуляционный контур). Для реакционных систем, в которых селективность и выход по току уменьшаются с ростом конверсии, рекомендуют применять несколько непрерывных электролизеров, объединенных в каскад (см. рис. 30.1*в*). Общая конверсия реагирующего вещества может быть, например, равна 20 % при выходе из первого электролизера, 40 % при выходе из второго и 60 % при выходе из третьего. В каскаде может быть любое число электролизеров (часто достаточно от трех до пяти), при этом выход продукта будет таким же, как в электролизере с неподвижным электролитом. Селективность такой системы будет выше, чем при использовании трех электролизеров, работающих с 60 %-ой конверсией при параллельном соединении; ситуация здесь аналогична ситуации, возникающей при протекании обычных реакций органических соединений. Проведя необходимые эксперименты в электролизере с неподвижным электролитом, можно предсказать, какая из рассмотренных схем наиболее целесообразна: электролизер с однократной циркуляцией электролита, электролизер с циркуляционным замкнутым контуром или каскад электролизеров того или иного типа.

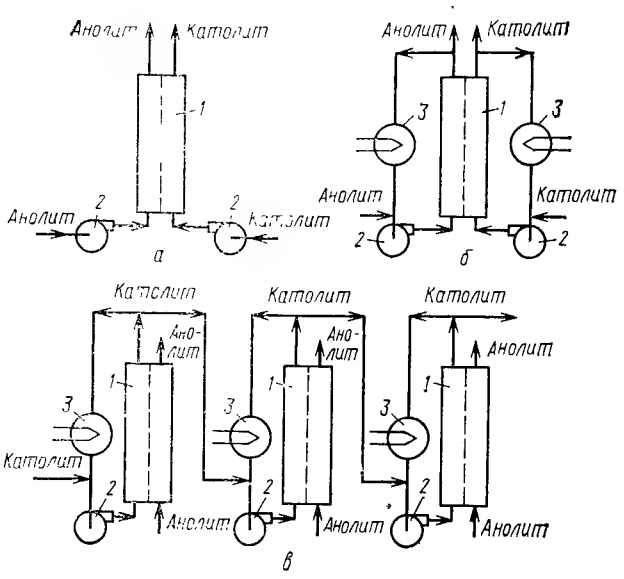


Рис. 30.1. Схемы установок для непрерывного электролиза:
а — проточный электролизер; *б* — электролизер с циркуляцией раствора; *в* — каскад электролизеров с циркуляцией раствора; *1* — электролизер; *2* — насос; *3* — холодильник

Соотношения между током и напряжением. В то время, как для химика-исследователя общее напряжение, необходимое для прохождения заданного тока через электролизер, является малозначащим вопросом, успех или неудача промышленного процесса в значительной степени зависит от вольтамперной характеристики электролиза. Хотя потребляемая электрохимическая мощность в органических электрохимических процессах не столь важна, как при электролизе неорганических веществ, тем не менее уменьшение потребляемой мощности существенно в большинстве случаев.

Общее напряжение на электролизе состоит из следующих слагаемых: термодинамического потенциала процесса; анодного перенапряжения; омического падения напряжения в анолите, омического падения напряжения в диафрагме (если используют диафрагму); омического падения напряжения в католите, катодного перенапряжения. Описаны и методы расчета этих составляющих напряжения [2]. Возможны также потери мощности в шинах и токоподводах электролизера. Утечки тока через трубопроводы, по которым подается электролит, зависят от конструкции электролизера [18].

В электролизерах с мембранами дополнительно возникает концентрационный потенциал в мембране. В случае ионообменной мембраны этот потенциал описывается уравнением Нернста; для пористых диафрагм потенциал определяют другими способами [19].

Для уменьшения падения напряжения на электродах можно подобрать электродные материалы с низким перенапряжением, однако выбор электродов сильно ограничен такими их свойствами, как стабильность и селективность электродов к протекающим на них процессам. Падение напряжения в электролите и диафрагме (в отличие от других составляющих) проще всего уменьшить, выбрав правильную конструкцию электролизера. Падение напряжения в электролите уменьшают за счет геометрии ячейки, располагая электроды на минимальном расстоянии друг от друга. Падение напряжения в диафрагме зависит от ее толщины, пористости, направления и извилистости пор (в случае пористых диафрагм). Если используют ионообменные мембраны, падение напряжения будет зависеть также от ионообменной емкости и содержания растворителя в мембране. Разработка подходящих мембран — одна из основных задач при конструировании электролизеров.

30.1.1. Геометрия электролизера

Описано большое число самых разнообразных конструкций электролизеров для промышленного электросинтеза органических соединений. Выбор геометрии электролизера определяется двумя основными факторами, которые несомненно отражают экономические показатели процесса: стоимостью электролизера на единицу производительности и стоимостью электроэнергии на единицу продукта.

Общая стоимость электролизеров снижается по мере возрастания их токовой нагрузки. Этого достигают увеличением плотности тока и развитием активной поверхности электродов. На стоимость электролизера влияют также материалы, из которых изготовлен электролизер, и сложность конструкции. Потребляемую мощность можно уменьшить, снизив напряжение на электролизере при данной плотности тока, путем сближения электродов на минимальное расстояние. Повышение плотности тока увеличивает производительность электролизера, однако повышает напряжение и, следовательно, стоимость энергии, расходуемой на единицу продукта, поэтому следует проводить оптимизацию процесса по плотности тока. Этот вопрос более подробно рассмотрен в одном из следующих разделов.

Идеальный электролизер имеет как низкую стоимость в расчете на один ампер пропускаемого тока), так и низкое падение напряжения. Стремление создать электролизер относительно небольшой стоимости на единицу потребляемой мощности с учетом специфики процессов, требующих различных типов электродов

и диафрагм, приводит к разнообразным конструкциям электролизеров.

Предложены разные способы классификации конструкций электролизеров [20—23]. Наиболее простыми типами электролизеров являются: фильтр-прессные, или пластинчато-рамочные электролизеры; электролизеры ящичного типа с пластинчатыми электродами, электролизеры со специальными электродами (неподвижными насыпными или суспендированными).

Фильтр-прессные электролизеры. Это, по-видимому, наиболее распространенный тип электролизеров для крупномасштабного электрохимического получения органических соединений. Эта конструкция состоит из пластинчатых электродов, разделенных изолирующими прокладками или рамами, образующими отделения для электролита. Электроды могут крепиться независимо или монтироваться на раме. Диафрагму устанавливают между парой прокладок для обеспечения разделения анодного и катодного пространств. Ряд отдельных электролизеров собирают в единую систему, которая может состоять из фильтр-пресса или простых плит, скрепленных вместе болтами. Электролит поступает в электролизеры либо последовательно в каждый, либо параллельным потоком, таким же образом подается и электрический ток.

Конструкция электролизера, специально предназначенного для электрохимического производства органических соединений разработана Форманом и Витчем [24] (рис. 30.2). Конструкция эта очень проста: чередующиеся электродные пластины и изолирующие рамы. Электролит протекает последовательно через отделение благодаря отверстиям в электродах, а электрический ток подается по параллельной схеме. В случае необходимости можно охлаждать электролизер, поместив внутрь его пластинчатый теплообменник, представляющий собой полый металлический ящик, в котором находится охлаждающий змеевик.

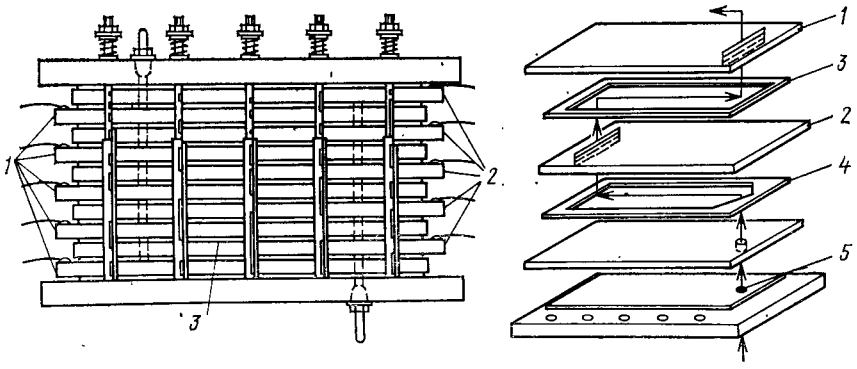


Рис. 30.2. Электролизер Формана — Витча [24]:
1 — катоды; *2* — аноды; *3* — рама из изолирующего материала; *4* — оконечный катод, *5* — входное отверстие

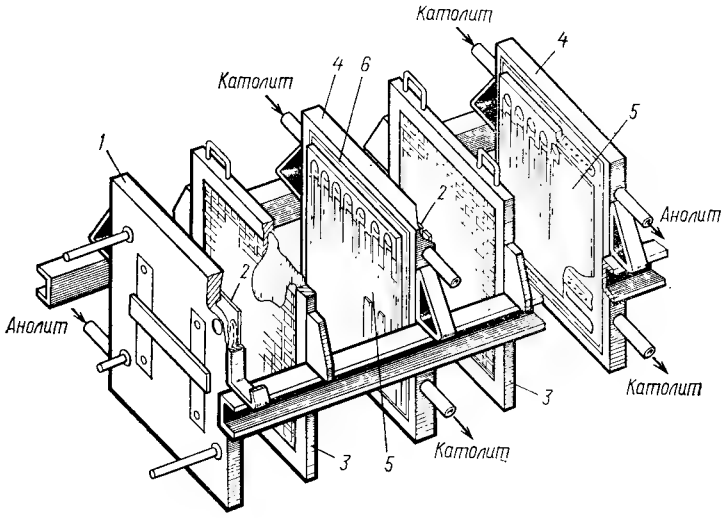


Рис. 30.3. Электролизер фирмы «Monsanto» [25]:
1 — аиодиая оконечная плита; *2* — анод; *3* — рама с мембраиой; *4* — промежуточная плита; *5* — катод; *6* — прокладка

Эту конструкцию удобно применять как для окисления, так и для восстановления, но только в тех системах, где не нужна диафрагма. Расстояние между анодом и катодом составляет 3 мм. Предпочтительно применять плотности тока, равные 30—500 А/дм² (при таких плотностях тока обычно получают бромгидрин из акролеина).

Электролизер фильтр-прессного типа на 2000 А описан Мантелем [10]. Этот электролизер предназначен для промышленного получения иодной кислоты и имеет электроды размером 86 × 97 см. Анодное и катодное пространства разделены катионообменными мембранами; ширина каждой ячейки равна 5 см. В эти ячейки, образованные рамами из поливинилхлорида размером 91 × 91 см, поступает параллельный поток электролита. Электрический ток также подводится по параллельной схеме. Хотя эта конструкция не предназначена специально для электролиза органических соединений, однако с некоторыми незначительными изменениями ее, несомненно, можно использовать для органических систем. Одно изменение в конструкции, необходимое для органических систем, — это резкое уменьшение межэлектродного пространства, обеспечивающее размер омических потерь в электролите в допустимых пределах.

Фильтр-прессные электролизеры с диафрагмой использованы фирмой «Monsanto» для промышленного производства адиподинитрила путем электрохимического восстановительного сочетания акрилонитрила [25]. В этой конструкции (рис. 30.3) свинцовый катод и анод из свинцового сплава укреплены по обеим сторонам полипропиленовой рамы; ток подводится к электродам при помощи свинцовых стержней, пропущенных через раму. Внутренний контакт обеспечивает эффективный и дешевый способ последовательного электрического соединения электродов, где катод соединен с анодом соседней ячейки. Ионообменная мембрана, смонтированная между парой изолирующих полипропиленовых рам, помещена между двумя электродными плитами, образующими анодное и катодное пространства одной ячейки.

Для предотвращения соприкосновения мембраны с электродами использовали пластмассовые сепараторы. Полипропиленовая решетка со сквозными отверстиями закреплена в раме со стороны анода. Она выполняет двойную функцию: препятствует прогибанию мембраны под действием гидравлического напора и предохраняет мембрану от соприкосновения с анодом. Для сохранения нужного расстояния между мембраной и катодом к нему прикреплены пластмассовые полоски с расстоянием между центрами 2,5 см можно использовать полоски толщиной 1,5—3 мм. Поддерживая давление внутри анодного пространства несколько выше, чем внутри катодного, можно сохранить точное расстояние между катодом и мембраной.

Для получения максимальных выходов в процессе электрохимического восстановительного сочетания акрилонитрила необходимо обеспечить высокие скорости диффузии исходных веществ и продуктов реакции в катодном пространстве. В конструкции фирмы «Monsanto» диффузионные ограничения минимальны вследствие того, что процесс идет в турбулентном режиме (скорость потока электролита через катодное пространство 1—2,5 м/с). Анолит и католит вводят и распределяют в нижней части межэлектродного пространства через каналы в пластмассовых рамах, расположенные около нижнего угла вертикальных электродов. Такие же каналы в верхней части рамы обеспечивают выход анолита и католита. Таким образом, электролит проходит через ячейки параллельным потоком, а электрический ток подводится к ячейкам одного электролизера последовательно.

В электролизере такой конструкции можно получить плотности тока до 100 А/дм² благодаря высокой скорости многократной циркуляции электролита. Высокая скорость потока электролита не только снижает поляризацию, но и обеспечивает экономичный способ удаления тепла с помощью наружных теплообменников.

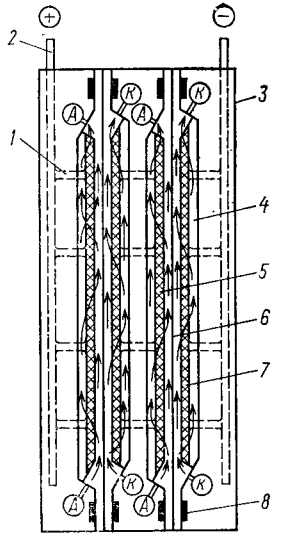


Рис. 30.4. Электролизер фирмы «Dupont» [26]:
1 — контакт между ячейками; *2* — наружная токоподводящая шина; *3* — окоиечная ячейка; *4* — отделение с противотоком электролита; *5* — анод; *6* — мембрана; *7* — катод; *8* — прокладка

Разработан фильтрпрессный электролизер (рис. 30.4) с пористыми металлическими электродами (фирма «Dupont» [26]). Корпуса ячеек изготавливают из хлорированного поливинилхлорида путем механической обработки пластмассовых блоков или формовкой. В качестве катода рекомендуют использовать малоуглеродистую сталь, а в качестве анода — титан, покрытый оксидами благородных металлов. Закрепленная в пластмассовой раме ионообменная мембрана разделяет анодное и катодное пространства. С двух сторон мембраны находятся пластмассовые сетки для поддержания нужного расстояния между мембраной и электродами. Наружные габариты электролизера 61 × 119 см. Благодаря применению пористых металлических электродов общая активная электродная поверхность каждого электролизера равна 0,84 м², в то время как при использовании плоских электродов того же размера активная поверхность каждого электролизера составляет только 0,46 м².

Электролизеры ящичного типа с пластинчатыми электродами. Использование пластинчатых электродов, погруженных в футерованный прямоугольный ящик, является прямым воплощением лабораторных ячеек. Ящик можно закрыть крышкой, если необходимо собирать газообразные продукты. Электролизер такого типа предложили Холмс и Гардинер [27]; размеры его 64 × × 70 × 137 см, в нем размещено 20 титановых анодов, покрытых платиной, размером 50 × 75 × 0,25 см, с расстоянием между центрами 19 мм. Между анодами помещены катодные пластинки толщиной 6 мм, расстояние от катода до анода равно 5 мм. Благодаря тому, что работают обе стороны электрода, общая площадь электродов составляет 186 дм².

Электролизер ящичного типа на 1000 А для полупромышленного получения изомасляной кислоты описан в работе [28]. Корпус электролизера (70 × 40 × 40 см) выполнен из винипластовых листов, соединенных сварными швами (рис. 30.5). Несколько рядов анодов из никелевой сетки, покрытой диоксидом свинца, подвешены к крышке электролизера. Винипластовая рама окружает каждый анод, защищая никелевую основу от действия электролита, содержащего разбавленную серную кислоту. Эти рамы можно убрать, если использовать в качестве основы пассивирующиеся металлы, такие, как тантал или титан. Между рядами анодов помещены плоские медные змеевики, которые служат одновременно катодами и охладителями.

Идея вращающегося электрода, обычно используемого для исследовательских работ, нашла промышленное воплощение при восстановлении салициловой кислоты до салицилового альдегида [29]. Три цилиндрических медных катода диаметром 10 см вращаются вертикально со скоростью 1800 об/мин в электролизере ящичного типа размером 80 × 35 × 28 см. Перфорированные аноды из свинцового сплава расположены в анодных камерах, образованных каучуковыми диафрагмами, обернутыми вокруг деревянных каркасов. Можно работать при плотностях тока

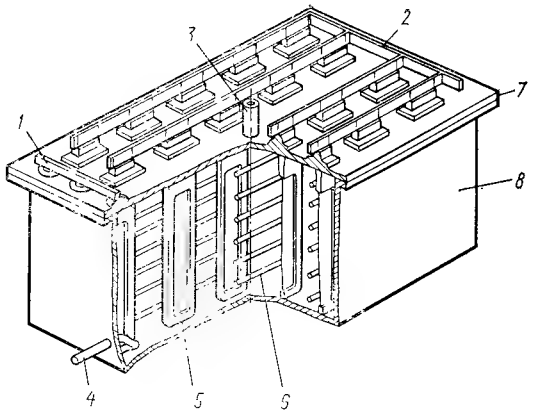


Рис. 30.5. Электролизер Крыщенко для синтеза изомасляной кислоты [27]:
1 — катодная шина; *2* — анодная шина; *3* — выход газа; *4* — входной патрубок; *5* — анод; *6* — катод; *7* — крышка; *8* — корпус

0,12—0,15 А/см², что соответствует общему току на электролизер около 300 А.

В дальнейшем была разработана конструкция электролизера ящичного типа [30] для электрохимического получения эпоксиалканов. Эта конструкция имеет следующие отличительные черты: 1) пористые полые анодные пластины из графита, через которые подается газообразный олефин; 2) сплющенные трубчатые катоды из стальной проволочной сетки; 3) диафрагма из

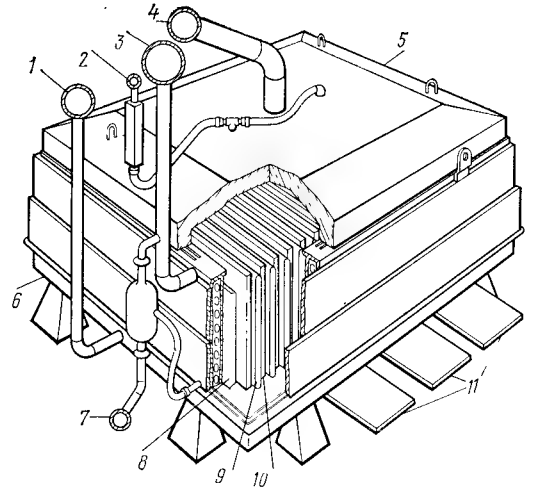


Рис. 30.6. Электролизер Ле Дюка для окисления олефинов [30]:
1 — патрубок для подачи олефина; *2* — вход водного раствора электролита; *3* — выход катодного газа; *4* — выход анодного газа; *5* — крышка; *6* — периферийные камеры для распределения олефина; *7* — выход водного раствора электролита; *8* — оконечный полукатод; *9* — полые катоды из стальной проволочной сетки; *10* — пористые полые анодные пластины; *11* — анодные шины

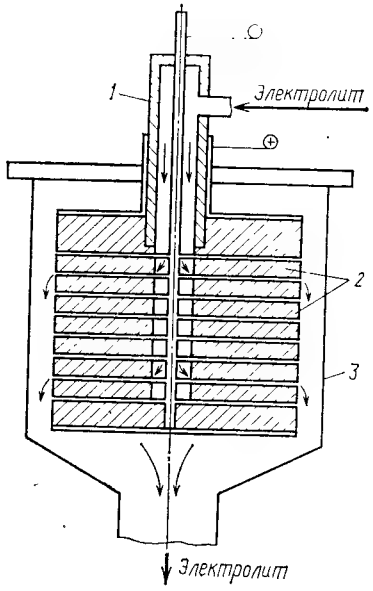


Рис. 30.7. Электролизер Бека — Гутке [31]:
1 — изолятор; *2* — биполярные графитовые электроды; *3* — стеклянный сосуд

асбестового волокна, нанесенная снаружи на поверхность трубчатых катодов (рис. 30.6). Катоды и аноды размещены в корпусе электролизера поочередно, расстояние между электродами около 10 мм. Камеры в основании и по сторонам корпуса обеспечивают распределение поступающего олефина и удаление катодных продуктов. Разбавленный рассол поступает в анодное пространство электролизера и проходит через диафрагму в катодную камеру, находящуюся внутри покрытых асбестом полых катодов. Система состоит из 16 анодных пластин, между которыми расположено 15 катодов и 2 «полукатода» на концах; такая конструкция позволяет пропускать ток силой 31 000 А, что эквивалентно плотности тока 110 А/дм^2 в расчете на видимую электродную поверхность.

Для систем, где не нужна диафрагма, широко используют конструкцию электролизера для органического синтеза, предложенную Беком и Гутке [31] (рис. 30.7). Отличительной чертой этого электролизера является очень узкое пространство между анодом и катодом (125—200 мкм), что позволяет успешно работать с электролитами, имеющими низкую электропроводность. Электролизер состоит из ряда цилиндрических биполярных графитовых пластин площадью 1 дм^2 и толщиной 10 мм. Пластины тщательно разделены с помощью радиально расположенных тонких полиэфирных листов. Анодная сторона пластин покрыта слоем электролитического диоксида свинца толщиной 200 мкм. Электролит поступает через центральную трубку, растекается в радиальном направлении к периферии электролизера, там собирается и выводится наружу. Промышленное получение некоторых органических соединений в электролизере этого типа описано в работе [31а].

Электролизеры со специальными электродами. Некоторые конструкции электролизеров предназначены для использования электродов в виде мелких частиц, а не плоских или цилиндрических пластин. Основное преимущество такой конструкции заключается в том, что на единицу объема электролизера приходится большая электродная поверхность. Такие электролизеры очень похожи по конструкции на реакторы для каталитических процессов, и их также можно разделить на две категории: элек-

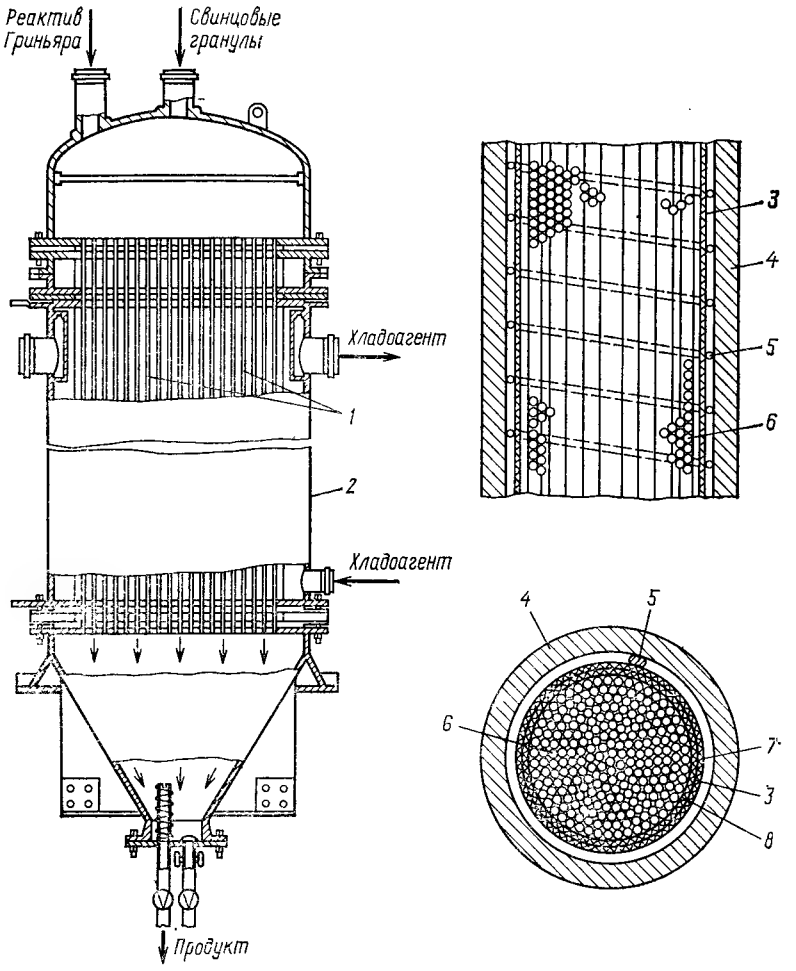


Рис. 30.8. Электролизер фирмы «Nalco» для получения тетраметил- и тетраэтилсвинца [32]:
1 — стальные трубы; *2* — стальная обечайка; *3* — диафрагма; *4* — катод; *5* — проволочная спираль; *6* — анод из свинцовых гранул; *7* — проволочная сетка; *8* — полиэтиленовая ткань

тролизеры с неподвижным насыпным электродом и электролизеры с суспендированным электродом.

Неподвижный насыпной электрод. Электролизеры с неподвижным насыпным электродом — это обычные цилиндрические резервуары, наполненные металлическими гранулами. Стенки резервуара часто служат одним из электродов, а слой гранул — другим. Примером такого электролизера является конструкция Брейтвейта (фирма «Nalco Chemical») [32] для получения тетраалкилсвинца. Электролизер состоит из стальной трубы диаметром 50 мм и длиной 75 см, наполненной свинцовыми

гранулами. Внутри трубы помещена обкладка из тканой полипропиленовой сетки для изоляции свинца от стали. Труба является катодом, а слой свинцовых гранул, в середине которого находится свинцовый стержень,— анодом. Стержень служит для подвода тока к свинцовым гранулам. Электролит представляет собой раствор реактива Гриньяра в эфире с избытком алкилгалогенида. Циркулируя через электролизер, он реагирует с анодно поляризованными свинцовыми гранулами и образует тетрааалкилсвинец.

Производительность промышленных электролизеров фирмы «Nalco» составляет 1000—2000 т тетрааалкилсвинца в год. Внутри корпуса электролизера находится множество цилиндрических труб, что делает электролизер похожим на трубчатый теплообменник [33]. Стальные трубы служат катодами и одновременно наружными стенками отдельных ячеек электролизера (рис. 30.8). Внутри трубы находится цилиндрическая диафрагма из полиэтиленовой ткани. Вокруг диафрагмы расположена металлическая проволочная сетка, которая отделена от стенок трубы проволочной спиралью. Свинцовые гранулы внутри цилиндрической диафрагмы играют роль насыпного анода. В верхней части электролизера находится отверстие для введения дополнительных порций свинцовых гранул по мере расходования их в электродной реакции. Эфирный раствор алкилмагнийгалогенида поступает в центральное анодное пространство, проходит через диафрагму, затем движется вниз через спиральную катодную камеру и собирается в нижней части трубчатого электролизера.

Электролизер с насыпным катодом из свинцовой дроби, имеющий высокоразвитую электродную поверхность на единицу объема, использовали для удаления следовых количеств вредных примесей ионов металлов из электролита, снова направляемого в цикл для проведения электролиза органических веществ [34]. Анодом служил платинированный титановый стержень, покрытый полипропиленовой изоляцией для предотвращения короткого замыкания анода и свинцовой дроби. Были предложены другие конструкции электролизеров с неподвижным насыпным электродом, в которых проводящие частицы отделены друг от друга изолирующими прокладками; это позволяет осуществить биполярный режим работы в электролитах с малой проводимостью [35].

Суспендированный (псевдоожиженный) электрод. Предложено несколько конструкций электролизеров, в которых использована взвешенная суспензия электропроводных частиц в одном или двух электродных пространствах. Эти частицы играют роль развитой электродной поверхности. Одна из таких электродных систем описана Бакхерстом и соавт. [36]. В этой конструкции (рис. 30.9) один или оба электрода состоят из слоя мелких (75—100 мкм) металлических или покрытых металлом шариков, взвешенных в растворе восходящим потоком электролита,

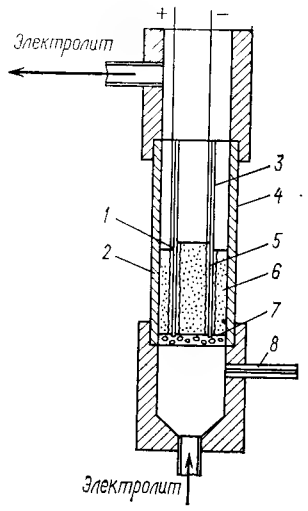


Рис. 30.9. Электролизер с псевдоожиженными электродами Бакхерста [36]:
1 — псевдоожиженный катод; *2* — псевдоожиженный анод; *3* — пористый пластик; *4* — стеклянный цилиндр; *5* — цилиндрический металлический сетчатый катод; *6* — цилиндрический металлический сетчатый анод; *7* — пористый диск; *8* — вывод к каломельному электроду

при этом высота слоя шариков увеличивается на 10—20 %. В качестве псевдоожиженного катода исследовали медь, покрытые медью частицы стекла и полистирола. Токоподвод к псевдоожиженному слою осуществляют с помощью проводящих сеток. Наиболее удобен цилиндрический электролизер, в котором можно использовать цилиндрическую диафрагму, обеспечивающую концентричность внешнего и внутреннего электродных пространств. Поток электролита в оба электродные пространства поступает через распределитель из пористого стекла, образующий основание электролизера. Покрытые металлом шарики из стекла или полистирола лучше металлических шариков, поскольку обычно они дешевле и их можно использовать в широком диапазоне скоростей протекания электролита, изменяя плотность раствора и размер частиц.

В конструкции с псевдоожиженным электродом создается чрезвычайно высокая электродная поверхность на единицу объема электролизера. Например, при определенной конфигурации площадь поверхности электрода составляет 11 500 $см^2$ при объеме электролизера 153 $см^3$. Однако более существенными экономическими показателями являются токовая нагрузка на электролизер и зависимость силы тока от напряжения. В разбавленных электролитах псевдоожиженный электрод может работать как биполярный. Был исследован [37] псевдоожиженный электрод из графитовых и угольных шариков в разбавленном растворе NaBr. Предложена конструкция, состоящая из нескольких ячеек с псевдоожиженными электродами [37а]. Отдельные ячейки разделены биполярными пластинами, одна сторона которых служит для подвода тока к псевдоожиженному электроду, а другая выполняет роль противоэлектрода соседней ячейки. В одной из разновидностей этой конструкции разделительная пластина сделана из титана, а ее анодная сторона активирована покрытием из благородного металла или из оксида благородного металла; часть катодной поверхности служит токоподводом к псевдоожиженному электроду из медных частиц размером 200—800 мкм.

Другие конструкции. В электролизере необычной конструкции, предложенной Гутке и соавт. [38], один или оба электрода покрыты твердым полиэлектролитом. Полиэлектролит обладает

ионообменными свойствами, кроме того он должен быть проницаем для газов, выделяющихся на электродах. Обычно толщина слоя полиэлектролита составляет 0,5—1 мм, а расстояние между катодом и анодом равно 1—3 мм.

В качестве примера приведен электролизер, анод которого представляет собой пористую графитовую трубку, окруженную слоем сополимера из сульфированного стирола и дивинилбензола. Катодом служит амальгамированная серебряная сетка, концентрически расположенная вокруг анода. Внутрь графитовой трубки наливают чистую воду, а раствор католита заполняет пространство вокруг оболочки анода. Поскольку слой полиэлектролита служит средой для переноса тока и занимает большую часть межэлектродного пространства, электролиз жидкостей, имеющих очень низкую электропроводность, может протекать при сравнительно небольшом падении напряжения. В таком электролизере при сопротивлении раствора электролита около 40 Ом/см напряжение, равное 6 В, обеспечивает плотность тока 6 А/дм^2.

В некоторых случаях преимуществами электродов кольцевой конструкции являются простота изготовления и низкая стоимость, поскольку их можно сделать из стандартных трубок. Наружная трубка обычно служит одним из электродов, а концентрически расположенные стержень или трубка — противоэлектродом. Между электродами можно поместить цилиндрическую диафрагму. Электролизер такого типа предложен для окисления иодноватой кислоты до иодной при непрямом синтезе «диальдегидной формы» крахмала [39]. Одна из конструкций представляет собой цилиндрический сосуд с внутренним диаметром 9 см и длиной 45 см, изготовленный из серебряно-свинцового сплава (1 % Ag); внутри сосуда находится цилиндрическая алундовая диафрагма диаметром 6 см. Часть стальной трубки (наружный диаметр 6 мм), находящаяся внутри диафрагмы, служит катодом. Перемешивание у поверхности анода для получения высокого выхода по току обеспечивается циркуляцией электролита через кольцевое анодное пространство с линейной скоростью около 1 м/мин. В этих условиях можно успешно работать при плотности тока 2—8 А/дм^2.

Новая конструкция электролизера, так называемый рулет, предложена как для процессов органического электросинтеза, так и для очистки сточных вод [40]. Его изготавливают из множества тонких слоев следующих материалов: 1) полипропиленовая катодная обкладка; 2) катодная фольга или сетка; 3) ионообменная мембрана; 4) полипропиленовая анодная обкладка; 5) анодная фольга или сетка. Эти слои собирают в последовательности: 1-2-1-3-4-5-4-3. При этом образуется сэндвич толщиной 5—6 мм, который закручивают вокруг стержня из анодного материала и помещают в цилиндрический полихлорвиниловый корпус. Центральный стержень служит токоподводом к аноду. Электрическое соединение катода осуществляется с помощью

болта, проходящего через стенку корпуса. Близкое расположение электродов в данной конструкции обеспечивает большую электродную поверхность на единицу объема электролизера и хорошие скорости массопереноса, особенно при работе с сетчатыми электродами. Омическое падение напряжения и, следовательно, выделение тепла в этом случае также минимальны.

30.1.2. Электроды

При переходе от лабораторного электросинтеза органических соединений к промышленному возникает ряд требований к электродам: электрод должен быть наиболее дешевым и стабильным, и на нем должна протекать нужная реакция; электрод длительное время должен сохранять свою активность.

Электродные материалы. При выборе электродов для промышленного электролиза существуют более строгие ограничения, чем при проведении лабораторных экспериментов. Например, для реакций электрохимического восстановления нужен электродный материал, обладающий высоким водородным перенапряжением, такой, как свинец, ртуть или олово. С точки зрения геометрии или стоимости промышленного электролизера этот выбор очень важен. Даже если нужная электродная реакция может протекать только на одном электродном материале, этот материал может быть использован в различных формах. Для многих реакций электровосстановления предпочитают применять в качестве катода свинец, но чистый свинец мягок и легко деформируется, его трудно использовать в больших электролизерах, где требуется точное соблюдение расстояния между электродами. Одним из способов решения этой проблемы является электроосаждение свинца на медь, сталь или другую твердую металлическую основу. Можно использовать также сплавы свинца, например, с медью, сурьмой или кальцием (в количестве нескольких процентов) для увеличения механической прочности электрода без изменения его электрохимических свойств. Однако этот метод надо применять осторожно, так как небольшие количества элементов, образующих сплав, могут существенно влиять на образование побочных продуктов. В электрохимических процессах, где требования к материалу электрода не очень строги, применяют сталь вследствие ее низкой стоимости и высокой механической прочности.

Выбор анодного материала для промышленных электролизеров труднее, чем выбор материала катода, так как анод должен быть коррозионноустойчив. Подробно перспективные материалы для промышленных электрохимических процессов описаны в обзоре [41]. Для такого анодного процесса, как синтез Кольбе, удовлетворительно протекающего на гладкой платине, выбор ограничен титаном или танталом, покрытыми платиной. Использование платины, не нанесенной на основу, обычно невыгодно, поскольку листы, обладающие необходимой прочностью и электропроводностью, очень дороги.

Ряд исследователей занимались разработкой анодов, используемых в разбавленной серной кислоте [43, 44]. Четырехкомпонентный сплав (98,7 % Pb, 1 % Ag, 0,3 % Sn и 0,02 % Co) обладает значительными преимуществами перед сплавом, содержащим 1 % серебра и 99 % свинца, из которого ранее изготавливали стандартные электроды для работы в сернокислых растворах. Сплав свинца и таллия (2 %) также обладает высокой стабильностью [42]. Другой анодный материал, пригодный для использования в серной кислоте, — диоксид свинца. При промышленном изготовлении свинцовых аккумуляторов был разработан способ приготовления электродов путем впрессовывания диоксида свинца в решетку из свинцового сплава. Другой метод изготовления анодов из диоксида свинца состоит в электроосаждении диоксида свинца на электропроводную основу — графит, титан или тантал [45, 46].

Аноды для реакций, сопровождающихся образованием кислорода в щелочной среде, обычно делают из никеля, малоуглеродистой или нержавеющей стали. Для анодного галогенирования органических соединений часто применяют графитовый или никелевый анод; легкодоступны графитовые аноды различных сортов, формы и размеров, выпускаемые для нужд хлорной промышленности. В последнее время много внимания уделяют разработке «малоизнашиваемых анодов» для использования их в системах, содержащих галогениды [47]. Первые попытки использования некорродирующих анодов для электролиза галогенидов связаны с употреблением неблагородных металлов, покрытых благородными металлами; например, платинированные титановые аноды — наиболее широко изученный образец этого типа. Использовали также покрытие оксидов неблагородных металлов, таких как Fe_3O_4 (магнетит), MnO_2 и PbO_2. Позднее были описаны подобные аноды из оксидов благородных металлов на титановой основе. Оксид рутения, смешанный с оксидами некоторых «вентильных металлов» (титан или тантал), дает наилучшие результаты [48]. Активный слой, состоящий из смеси оксида тантала и оксида иридия, предлагают использовать в системах, при электролизе которых на аноде выделяется кислород [49]. Многие другие «малоизнашиваемые аноды» описаны в обзоре [50].

Электродная активность. Для успешного проведения промышленного электросинтеза органических веществ недостаточно правильно выбрать электродный материал и геометрию электрода. Со временем природа активной электродной поверхности может изменяться физически или химически, при этом изменяется селективность и выход по току данной реакции. Возможные химические изменения включают растворение активных электродных частиц, например, потерю ртути амальгамированным свинцовым катодом, а также электроосаждение посторонних металлов на поверхности катода. Известно вредное влияние следовых количеств серебра или меди на процесс восстановительной электрохимической димеризации акрилонитрила до адиподинитрила. Загрязнение электродной поверхности обычно не мешает проведению лабораторных экспериментов вследствие кратковременности электролиза и применения химически чистых реактивов, однако при разработке промышленных процессов вопросу загрязнения электродов уделяют особое внимание. Меры по предотвращению загрязнения электродной поверхности включают: периодическую механическую или химическую очистку электродов; кратковременную смену полярности для очистки поверхности; строгие требования к сырью в отношении присутствующих в нем примесей; химическую или электрохимическую обработку поступающих в электролизер растворов; замену электродов.

В одном из процессов мешающие реакции ионы металла удаляли из системы питания электролизера пропусканием раствора над слоем свинцовых гранул, на которых контактно осаждается металл [34].

Механическое разрушение электродной поверхности может происходить вследствие коррозии или эрозии. Правильный выбор материала электрода — основной путь решения этой проблемы. Эрозия возникает при высокой скорости циркуляции электролита, содержащего твердые частицы продуктов реакции или продуктов коррозии электрода; в этом случае необходимо удалять твердые частицы из раствора. Если причину разрушения электродов нельзя устранить, то время от времени следует обновлять электродную поверхность электрополировкой или повторным покрытием на месте. В промышленных электролизерах лишь в крайних случаях проводят извлечение электродов для полировки с целью обновления.

30.1.3. Диафрагмы

Во многих органических электрохимических системах необходимо для отделения анолита от католита использовать диафрагму с целью предотвращения побочных реакций, снижающих выходы по веществу и по току, а также для обеспечения разделения продуктов электролиза. В электролизерах, где образуется водород и кислород (или хлор), диафрагма необходима для избежания образования взрывчатой газовой смеси. Выбор подходящей диафрагмы для промышленных электролизеров часто вызывает серьезные затруднения. Предназначенная для электролиза диафрагма должна обладать следующими свойствами: низким электрическим сопротивлением; скорость диффузии ионов, переносящих ток, должна быть значительно выше, чем скорость диффузии остальных компонентов анолита и католита; диафрагма не должна забиваться, так как при этом возрастает ее сопротивление, не должна деформироваться, должна иметь длительный срок службы и низкую стоимость. Совершенно очевидно, что мало шансов найти материал, обладающий всеми этими свойствами.

Применяют два основных типа диафрагм: пористые и полупроницаемые. Пористая диафрагма должна препятствовать диффузии ионных и молекулярных частиц, мало или вовсе не изменяя числа переноса. Полупроницаемые диафрагмы или ионообменные мембраны способны пропускать ионы одного заряда и в значительной степени задерживать ионы противоположного заряда. Так, можно приготовить катионообменные мембраны (часто неправильно называемые «катионными мембранами»), в которых подвижность катиона во много раз выше подвижности аниона, и поэтому почти весь ток обеспечивается движением катионов из анолита в католит. Аналогично, анионообменные мембраны можно применять в том случае, когда нужно устранить движение катионов.

Пористые диафрагмы. В некоторых случаях незначительное перетекание электролита из анодного в катодное пространство допустимо или даже необходимо, в таком случае ставят пористую диафрагму. В лабораторных исследованиях обычно применяют диафрагмы в виде алундовых стаканов. Однако алунд и другие виды неглазурованной керамики не всегда пригодны в промышленных электролизерах из-за хрупкости. Вместо них можно применять различные тканые и нетканые волокнистые и пористые материалы с различной пористостью. Неполный перечень материалов, которые можно использовать, приведен ниже: фильтрующие материалы — стекло, полипропилен, поливинилхлорид, фторопласт, полиамид; нетканые материалы — асбест, пластмассовый войлок; пористые пластмассы — полиэтилен, поливинилхлорид, фторопласт, резина (каучук).

Электрическое и диффузионное сопротивление пористых диафрагм зависит от их проницаемости, пористости, размера пор и толщины. Методы оценки и сопоставления электропроводности различных пористых материалов описаны в работе [19].

Полупроницаемые диафрагмы. В последнее время проведена значительная работа по изучению свойств полупроницаемых диафрагм (обычно называемых ионообменными мембранами) с целью использования их в процессах электродиализа. Опубликовано несколько обзоров, посвященных существующим промышленным мембранам [51—53]. Один из методов приготовления тонких мембран, обладающих ионообменными свойствами, состоит в отливке тонкоизмельченного порошка ионообменной смолы с пластичным связующим веществом. Вследствие гетерогенной природы этих мембран они имеют ряд недостатков: сравнительно длинные поры в матрице между частицами смолы, вследствие чего с высокой скоростью идут электроосмотический перенос воды и молекулярная диффузия.

Можно получать однородные ионообменные мембраны, имеющие непрерывную полимерную структуру. Основой таких мембран служит сополимер стирола и дивинилбензола, который сульфируют для придания ему катионообменных свойств или аминируют для придания анионообменных свойств. Для улучшении механических свойств полимер часто усиливают сеткой Сарана, стеклом или поливинилхлоридом.

В последнее время фирма «Dupont» выпустила ионообменную мембрану «Нафион» на основе перфторсульфокислоты. Благодаря превосходной химической и физической устойчивости она нашла широкое применение в производстве хлора и щелочи, а также для получения пинакона из ацетона [54]. Мембраны на основе перфторкарбоновых кислот разработаны фирмой «Asahi Chemical and Asahi Glass». Они менее селективны и частично пропускают гидроксид-ионы из катодного пространства в анодное при использовании их в сильнощелочных католитах [55].

Типичные свойства промышленных мембран приведены ниже:

Толщина, мм	0,1—1,0
Ширина, см	90—160
Длина, см	От 90 до любой
Сопротивление [а], Ом·см²	1,5—20
Число переноса [а]	0,80—0,99
Содержание воды, %	10—60
Прочность на разрыв, МПа	0,2—2

[а] Измерено в 0,5 н NaCl.

Свойства ионообменных мембран можно варьировать, изменяя состав и пористость полимера, обменную емкость, материал основы и толщину. Таким образом можно подобрать мембрану, отвечающую требованиям данного электрохимического процесса.

30.1.4. Массо- и теплоперенос

При конструировании промышленного электролизера для синтеза органических соединений помимо выбора подходящих материалов и геометрии основных элементов электролизера нужно учитывать также массо- и теплоперенос.

Массоперенос. В работающем электролизере концентрация реагирующего вещества на поверхности электрода ниже, чем в объеме электролита, что приводит к диффузии вещества из объема раствора к электроду. Если скорость диффузии слишком мала, то на электродной поверхности создается недостаток реагирующих частиц, приводящий к росту электродного потенциала, протеканию побочных реакций и снижению выхода по току. Концентрационная поляризация становится еще значительнее, если повышается плотность тока и уменьшается концентрация реагирующих веществ.

Во многих электродных реакциях важную роль играет удаление продуктов из приэлектродной области, а также доставка реагирующих веществ к электроду. Например, при катодном восстановлении в водном растворе часто образуются гидроксид-ионы, которые могут участвовать в нежелательных реакциях с исходными веществами или продуктами реакции. Даже при

pH в объеме католита значительно ниже 7,0 сильнощелочной слой у поверхности электрода может существенно снизить селективность процесса. Обычно обеспечение достаточных скоростей доставки вещества к электроду не является серьезной проблемой в лабораторных исследованиях при правильном выборе геометрии лабораторной ячейки, перемешивания или применения соответствующих плотностей тока и концентраций. Однако в промышленном электролизе вследствие необходимости повысить конверсию и увеличить плотность тока массоперенос приобретает особое значение.

В промышленном электролизе применяют следующие способы улучшения массопереноса: использование вращающихся цилиндрических или дисковых электродов; создание проточной системы электролита с помощью внешних насосов со свободным протоком или с устройствами, создающими турбулентность; использование турбинных или пропеллерных мешалок; применение псевдоожиженных электродов; применение суспендированных непроводящих частиц; использование вибрирующих электродов; использование пенящегося электролита.

Во многих лабораторных исследованиях предпочитают использовать вращающиеся электроды, но они слишком дороги для решения проблем массопереноса в промышленных электролизерах. Вероятно, самый распространенный способ состоит в создании циркуляции электролита под внешним воздействием. Изучено [56, 57] влияние свободной и принудительной конвекции на массоперенос к горизонтальным плоским электродам; другие исследования в области конвективного массопереноса выполнены авторами работ [57, 59, 60].

Электролизер фирмы «Monsanto» для процессов электрохимического восстановительного сочетания является примером использования движения свободного потока жидкости с высокой скоростью, которая обеспечивает турбулентность, необходимую для преодоления концентрационной поляризации [25]. При плотностях тока 50—100 А/дм² используют линейные скорости порядка 2 м/с через катодное пространство толщины 3 мм; эти скорости соответствуют числу Рейнольдса, равному ≈ 5700 ($\mathrm{Re} = 4LV\rho/\mu$, где L — площадь поперечного сечения катодного пространства, деленная на периметр поперечного сечения; V — скорость потока; ρ — плотность, μ — вязкость). Показано, что для проведения восстановительного сочетания акрилонитрила с высокой селективностью необходимы $\mathrm{Re} > 2000$.

Другой подход к решению проблемы уменьшения поляризации в процессе электрохимического восстановительного сочетания акрилонитрила продемонстрировали конструкторы электролизера фирмы «Asahi» [58]. В катодных ячейках электролизера находятся прокладки, обеспечивающие турбулентность потока; подобные прокладки используют в установках для электродиализа. С помощью этих прокладок можно получить скорости порядка 30 см/с в потоке толщиной 1 мм, вследствие чего создается массоперенос, достаточный для достижения плотности тока 20 А/дм². Исследован [61] массоперенос в электролизерах, снабженных прокладками для создания турбулентности потока.

Ранее упоминалось о том, что вращающиеся цилиндрические электроды применяли в электролизере ящичного типа для уменьшения концентрационной поляризации при восстановлении салициловой кислоты в салициловый альдегид. Была найдена [62] зависимость скорости массопереноса от скорости вращения цилиндра для трех твердых растворяющихся систем и двух электрохимических редокс-реакций. Обнаружено, что коэффициент массопереноса (а следовательно, предельная плотность тока) пропорционален линейной скорости цилиндрического электрода в степени 0,7 и диаметру цилиндра в степени —0,3. Выполнены [63] анализ массопереноса в ячейке с вращающимся дисковым электродом («помпой») [63].

Пара электродов, вибрирующих с частотой 10—100 Гц и амплитудой 0,5—1,5 мм, была использована [31] для эффективного снижения концентрационной поляризации при получении диметилсебацината из монометиладипината (синтез Кольбе). Однако этот прием не распространяется на промышленный электролиз. К категории перспективных, но еще не используемых в промышленности методов относится способ улучшения массопереноса при электролизе путем суспендирования неэлектропроводных частиц в электролите вблизи электрода. Этот способ, открытый Ле Гоффом и соавт. [64], позволяет существенно повысить плотность тока в условиях концентрационной поляризации. Предполагают, что такой способ можно применять для промышленных процессов. Некоторые исследователи предлагают для улучшения массопереноса в промышленных электролизерах использовать барботаж газа [65—67].

Электролизер с псевдоожиженными электродами Бакхерста, описанный ранее, обладает следующими преимуществами: высокими скоростями массопереноса и большим значением отношения площади электродов к объему электролизера. Показано, что плотность тока возрастает в 10—1000 раз при введении псевдоожиженных электродных частиц.

Теплоперенос. Почти в каждом промышленном электрохимическом процессе с участием органических соединений приходится сталкиваться с проблемой теплопереноса. В лабораторных условиях можно поддерживать постоянную температуру, погружая электролизер в охлаждающую ванну или пропуская хладоагент по внутреннему змеевику. Обычно тепло отводят из электролизера одним из следующих способов: циркуляцией электролита через наружные теплообменники; установкой в каскаде электролизеров промежуточных холодильников; установкой внутренних охлаждающих змеевиков и (или) использованием электролизеров с охлаждаемыми рубашками; установкой наружных или внутренних испарителей для охлаждения.

Высокие плотности тока, необходимые для промышленных процессов, в совокупности со сравнительно плохой электропроводностью органических систем приводят к тому, что вопрос отвода тепла в промышленном электролизе становится важной экономической проблемой. Каждая удачная конструкция электролизера должна обеспечивать необходимый отвод тепла в процессе работы.

30.1.5. Экономические показатели

Экономические показатели электрохимического процесса получения органических соединений определяются селективностью реакции, затратами на электролиз и энергоемкостью. По сравнению с неорганическими электрохимическими процессами, такими, как производство хлора и гидроксида натрия, в процессах органического синтеза селективность является значительно более важным фактором, чем стоимость электроэнергии. Обычно капитальные затраты на единицу продукции при электролизе органических соединений больше, чем при электролизе неорганических соединений, из-за большей сложности электролизеров, обеспечивающих высокую селективность процесса при меньших масштабах производства.

Основное оборудование для промышленного электросинтеза органических соединений состоит из электролизеров, выпрямителей и шин, теплообменников (могут быть частью электролизера). Если селективность и выход по току сравнительно постоянны в широком диапазоне плотностей тока, то выбор наиболее экономически выгодной плотности тока определяется стоимостью энергии, расходуемой на единицу продукции, и стоимостью затрат на систему электролиза.

Поскольку напряжение на электролизерах и, следовательно, расход энергии на единицу продукции возрастают с ростом плотности тока, экономия, получаемая за счет сокращения числа электролизеров, при переходе на высокие плотности тока в значительной степени погашается с ростом затрат, связанных с повышением расхода электроэнергии и работой теплообменников (внутренних или внешних). Выбор оптимальных экономических условий зависит от стоимости единицы энергии, времени окупаемости капитальных вложений, вольтамперной характеристики процесса, сравнительной стоимости перечисленных

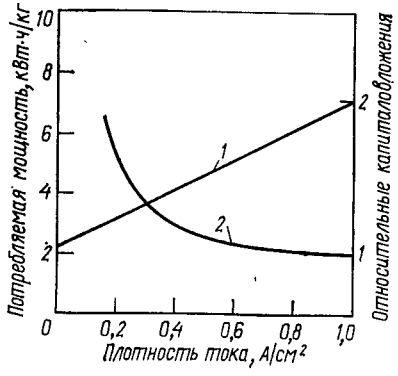


Рис. 30.10. Зависимость потребляемой мощности (*1*) и капиталовложений (*2*) от плотности тока для системы с фильтр-прессными электролизерами

выше трех основных типов оборудования. Взаимосвязь между потребляемой мощностью и затратами на электролиз как функция плотности тока для типичной системы с использованием фильтр-прессных электролизеров показана на рис. 30.10. Видно, что пятикратное увеличение плотности тока (от 20 до 100 А/дм²) снижает затраты на электролиз вдвое, а не на 80 %, как можно было бы ожидать, учитывая только стоимость электролизеров. Плотности тока, используемые в большинстве промышленных электрохимических процессов с участием органических соединений, составляют 10—100 А/дм².

30.2. Промышленные электрохимические процессы

Электрохимическое получение веществ, входящих в состав фармацевтических препаратов и парфюмерных изделий, уже в течение ряда лет представляет промышленный интерес. Однако производства органических веществ мощностью несколько тысяч тонн в год стали развиваться сравнительно недавно. Одним из первых больших предприятий явился завод «Atlas Powder Company», построенный в 1937 г. для производства сорбита и маннита (1400 т/год) катодным восстановлением глюкозы [68]. Этот первый успех был довольно кратковременным, и вскоре электролиз был заменен каталитическим гидрированием при высоком давлении. В 1964 г. началось крупномасштабное электрохимическое производство органических веществ на заводе по производству тетраалкилсвинца фирмы «Nalco». Первоначальная мощность производства составляла 15 тыс. т/год тетраметилсвинца или 18 тыс. т/год тетраэтилсвинца [69]. В следующем году фирма «Monsanto» начала электрохимическое производство адиподинитрила (г. Декейтер, Алабама) с той же производительностью, что и фирма «Nalco» [70]. Подробности процессов производства адиподинитрила и тетраметилсвинца описаны в разд. 30.2.1 и 30.2.2.

Процессы электросинтеза органических соединений, изучаемые на опытных или полупромышленных установках, охватывают реакции различного типа. Помимо восстановительного сочетания акрилонитрила и получения сорбита и маннита примером других катодных процессов, используемых в промышленности, могут служить: восстановление салициловой кислоты до салицилового альдегида [71, 72], фталевых кислот до соответствующих дигидрофталевых кислот [73, 74], *N*,*N*-диметиламиноэтилтетрахлорфталимида до *N*,*N*-диметиламиноэтилтетрахлоризоиндолина [75], бензойной кислоты до бензилового спирта [76], а также восстановительное сочетание ацетона с образованием 2,3-диметилбутадиола-2,3 [77, 78].

Экономическими преимуществами обладают следующие анодные процессы: окисление пропилена до эпоксипропана [30, 79], 2) синтез Кольбе — образование диметилсебацината из монометиладипината [81—83], бромирование синильной кислоты

Таблица 30.1. Условия проведения и характеристики некоторых промышленных и полупромышленных электрохимических процессов с участием органических веществ

Продукт; фирма (или страна)	Реагенты	Тип электролизера	Анод	Катод	Диафрагма	Плотность тока А/дм²	Напряжение, В	Выход по веществу, %	Выход по току, %	Потребляемая мощность кВт·ч/кг	Вид производства	Библиографическая ссылка
Адиподинитрил												
Monsanto	Акрилонитрил	ФП	Сплав Pb	Pb	Ионообменная	20—100	6—12	90—93	90—92	6,6	Промышленное	[70]
Monsanto	То же	—	Сталь	Cd	Нет	20	4	87—89	80—85	2,3	—	[93]
Asahi	»	ФП	Pb — Sb	Pb	Ионообменная	10—20	5—6	85—95	80—95	4	Промышленное	[58]
BASF	»	»	PbO_2/C	C	Нет	7—10	4—5	82—92	80—83	3	Опытное	[31]
NCB—МХП СССР	»	—	Оксиды Fe	C	»	4—15	5—6	72—92	84—93	3,7	»	[90]
Phillips Petr.	»	ФП	Pb	Pb	»	20	4	91	90	2,2	Лабораторное	[92]
Тетраалкилсвинец												
Nalco	RCl, Pb, RMgCl	С насыпным анодом	»	Сталь	Полиэтиленовая ткань	1,5—3	15—30	96—99	175	4—8	Промышленное	[69]
Ziegler	Pb, $KAlR_4$	Ящичный	»	Hg	Нет	46	2,5	100	100	1	Опытное	[99]
Эпоксипропан												
Kellog	Пропилен	»	C	Сталь	Асбест	80—110	3,5—4	82—86	70—80	5	»	[30]
Bayer	»	»	»	»	Ткань из полиакрилонитрила	2—5	3—5	90	88	4—5	—	[79]
Себациновая кислота												
СССР, Япония	Моноиметилдипиат	—	Pt/Ti	»	Нет	40—60		82—85	75	7	Промышленное	[80]
Салициловый альдегид	Салициловая кислота	Ящичный	Pb-Ag	Hg/Cu	Пористая резина	12—15	13—15	45	35—45	12,5	Опытное	[76]
Бромциан; Sohio	HCN, NH_4Br	ФП	C	Сталь	Ионообменная	10—30	3—4	98	98	1,5—2	Опытное	[84]
Сорбит; Atlas	Глюкоза	Ящичный	Pb	Hg/Pb	Керамическая	4	20	—	—	—	Промышленное	[68]
Изоиндолы; CIBA	Фталимиды	»	»	Hg		3,5	15—25	88—92	50—55	—	Полупромышленное	[41]
Циклогексадиендикарбоновая кислота												
Cal. Research	Фталевая кислота	»	»	»		3—30	4—11	98	90—95	1,6—4	Опытное	[73]
BASF	То же	ФП	PbO_2	Pb	Ионообменная	10	9	94	75	4	Промышленное	[74]
Пинакон												
Diamond Shamrock	Ацетон	»	МИА [б]	»	»	16	5—6	»	50—60	4—5	Опытное	[77]
BASF	»	Ящичный	PbO_2/C	C	Нет	10	7—10	90	50	9—15	»	[78]

[а] ФП — фильтропрессный. [б] МИА — малоизнашиваемый анод.

с образованием бромциана [84] и окисление крахмала до «диальдегидной» формы [85].

Перечень условий проведения и характеристик некоторых промышленных и полупромышленных процессов электрохимического получения органических соединений дан в табл. 30.1. Все эти процессы характеризуются высокой селективностью (>90 %), сравнительно высоким выходом по току (>50 %) и низкой потребляемой мощностью (1,5—5 кВт·ч/кг), плотности тока обычно составляют 10—100 А/дм² (часто ошибочно считают, что электролиз органических соединений проводят при очень низких плотностях тока). Экономически выгоднее расплачиваться за низкую электропроводность применяемых растворов электролитов повышением потребления энергии, а не увеличением числа электролизеров, работающих при низкой плотности тока.

30.2.1. Производство адиподинитрила

Мировое производство адиподинитрила составляет более 500 тыс. т/год. Это соединение является промежуточным продуктом для получения гексаметилендиамина — одного из мономеров для получения полимера найлон-6,6. Большое экономическое значение производства адиподинитрила обусловило проведение крупных исследований, связанных с получением этого продукта. Еще в 1940 г. была установлена возможность получать адиподинитрил путем электрохимического восстановительного сочетания акрилонитрила, но лишь в 1963 г. Бейзер [86] (фирма «Monsanto») применил этот способ в промышленности; он нашел подходящий электролит фона, обеспечивавший достаточную селективность процесса и хороший выход по току. Бейзер показал, что при использовании в качестве проводящей среды концентрированных растворов четвертичных аммониевых солей, таких, как *n*-толуолсульфонат тетраэтиламмония, можно получить почти количественные выходы адиподинитрила на свинцовом или ртутном катоде. После интенсивных исследований этого процесса фирма «Monsanto» спроектировала и в 1965 г. построила завод по производству адиподинитрила по этой технологии (г. Декейтер, Алабама) производительностью 15000 т/год [70]. Это предприятие впоследствии было модернизировано и существенно расширено. В 1978 г. было введено в эксплуатацию новое электрохимическое производство адиподинитрила мощностью 90 000 т/год (г. Тиссайд, Англия) фирмой «Polyamide Intermediate Ltd» (акционерным обществом, основанным фирмами «Monsanto» и «Montedison»).

В процессе фирмы «Monsanto» католит, содержащий водный раствор акрилонитрила, четвертичную аммониевую соль и продукты реакции, циркулирует через катодные пространства ряда диафрагменных фильтр-прессных электролизеров (см. рис. 30.3). Тетраалкиламмониевая соль служит для увеличения растворимости акрилонитрила в воде и улучшения электропроводности раствора. Анолит — разбавленный раствор серной кислоты — аналогичным образом циркулирует через анодные пространства. Катодом служит свинец; в качестве анодного материала используют свинцовый сплав, устойчивый в сернокислотном электролите. Электроды смонтированы на полипропиленовых пластинах таким образом, что анод ячейки соединен электрически с катодом другой ячейки через внутренние контакты; это обеспечивает последовательное прохождение тока через ряд ячеек электролизера. Катионообменная мембрана отделяет анодное пространство от катодного. Электролит подается насосом в каждую ячейку параллельным потоком, анолит и католит циркулируют по внешним теплообменникам для отвода тепла, выделяющегося в ячейках (рис. 30.11). Часть потока циркулирующего католита отбирают и направляют в экстрактор для отделения образовавшегося адиподинитрила.

Отводимый поток католита охлаждают, а затем экстрагируют избытком акрилонитрила в противоточной многоступенчатой экстракционной колонне. Полученный экстракт, содержащий акрилонитрил и адиподинитрил вновь экстрагируют водой для удаления растворенной тетраалкиламмониевой соли. Поток органических веществ, выходящих из второго экстрактора, направляют в отпарную колонну, где акрилонитрил отгоняют и возвращают в процесс, после чего отгоняют побочный продукт — пропионитрил. Снизу отпарной колонны отбирают адиподинитрил-сырец, который очищают перегонкой; чистота полученного продукта равна 99 %; этот продукт пригоден для гидрирования до гексаметилендиамина.

Основная катодная реакция протекает по уравнению (30.1); на аноде разлагается вода (уравнение 30.2); большая часть побочных продуктов образуется в результате реакций (30.3—30.6).

$$2CH_2{=}CHCN + 2H_2O \xrightarrow{+2e} NC(CH_2)_4CN + 2HO^- \qquad (30.1)$$

$$H_2O \xrightarrow{-2e} 2H + {}^1/_2O_2 \qquad (30.2)$$

$$CH_2{=}CHCN + 2H_2O \xrightarrow{+2e} CH_3CH_2CN + 2HO^- \qquad (30.3)$$

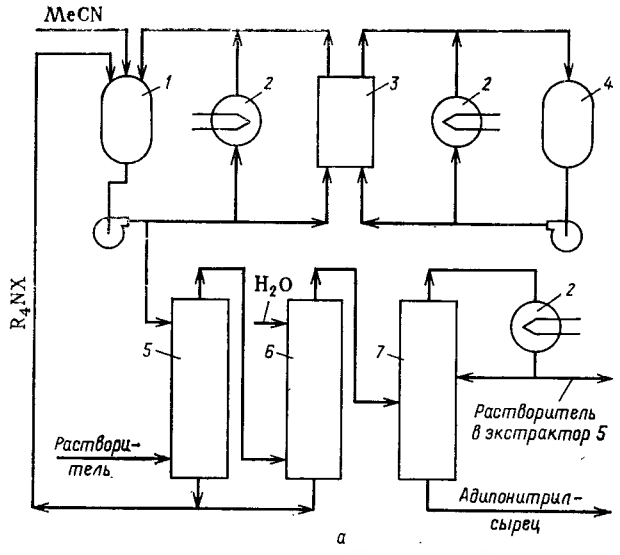
$$3CH_2{=}CHCN + 2H_2O \xrightarrow{+2e} NCCH(CH_2)_3CN + 2HO^- \qquad (30.4)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad (CH_2)_2CN$$

$$CH_2{=}CHCN + H_2O \xrightarrow{^-OH} HOCH_2CH_2CN \qquad (30.5)$$

$$CH_2{=}CHCN + HOCH_2CH_2CN \xrightarrow{^-OH} NC(CH_2)_2O(CH_2)_2CN \qquad (30.6)$$

Электролизеры «Monsanto» работают при плотностях тока 25—100 А/дм² и напряжении на электролизерах 6—15 В; расход энергии составляет 3—8 кВт·ч/кг производимого адиподинитрила.

Другая система для электрохимического восстановительного сочетания акрилонитрила разработана фирмой «Asahi Chemical



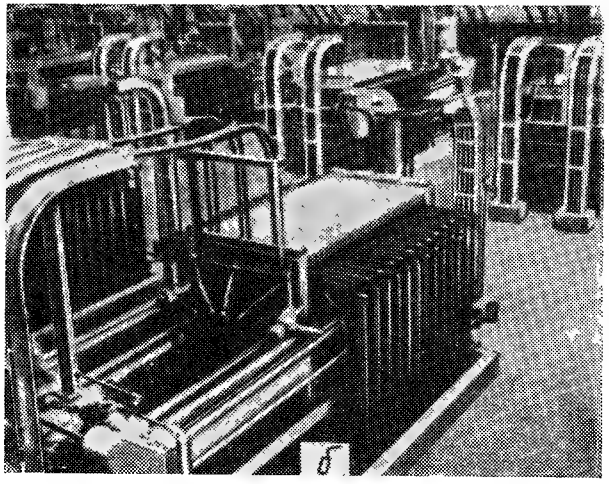


Рис. 30.11. Схема получения (*а*) и цех синтеза (*б*) адиподинитрила (фирма «Monsanto»):

1 — сборник католита; *2* — холодильник; *3* — электролизер; *4* — сборник анолита; *5* — экстрактор адиподинитрила; *6* — экстрактор тетраалкиламмониевых солей; *7* — отпарная колонна для растворителя

Industry» [58] в Японии. В этом процессе католит представляет собой эмульсию акрилонитрила и продуктов электролиза в 10 %-ном водном растворе сульфата тетраэтиламмония. Концентрация акрилонитрила в водной фазе равна 2 % (масс.), в то время как в однофазном католите, используемом в процессе «Monsanto», содержание акрилонитрила составляет 15—20 % (масс.). Основными преимуществами процесса «Asahi» являются простота отделения адиподинитрила от католита, легкость регенерации четвертичной аммониевой соли и очистки адиподинитрила. Так же, как в процессе «Monsanto», используют катионообменную мембрану и разбавленную серную кислоту в анодном пространстве. Катодом служит сплав свинца, содержащий 6 % сурьмы, а анодом такой же сплав, содержащий дополнительно 0,7 % серебра [87]. Селективность процесса образования адиподинитрила 91 %, выход по току 88—89 %. В 1971 г. фирмой «Asahi» в г. Набеока (Япония) было введено в эксплуатацию производство адиподинитрила мощностью 20 000 т/год [88].

Бездиафрагменный электрохимический способ получения адиподинитрила из акрилонитрила разработан на опытной установке фирмой «Union Chimique-Chemische Bedrijven» (UCB) в сотрудничестве с Министерством химической промышленности СССР [89, 90]. В этом процессе электролит состоит из эмульсии акрилонитрила в водном растворе K_2HPO_4, содержащем небольшое количество фосфата тетраэтиламмония. Используют графитовый катод и стальной анод, покрытый магнетитом. В электролит добавляют полифосфаты — ингибиторы коррозии анода. Благодаря отсутствию диафрагмы и довольно высокой электропроводности электролита падение напряжения в электролизере составляет 4—4,5 В при плотности тока 7—8 А/дм^2. Селективность процесса равна 85—90 % при общем расходе энергии 3,7 кВт/кг, включая затраты на охлаждение для поддержания температуры электролита, равной 20 °С [91].

Фирма «Phillips Petroleum Company» исследовала систему, похожую на предыдущую, в которой электролит представляет собой эмульсию акрилонитрила и продуктов реакции в водном растворе фосфата калия, содержащем $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ моль/л соли тетрабутиламмония [92]. Анод и катод изготовлены из свинцовых листов высокой степени чистоты. Расстояние между электродами 3,2 мм; напряжение на электролизере 4,0 В, плотность тока 20 А/дм^2; температура электролита 50 °С, pH 7—10, концентрация акрилонитрила 2—5 % (масс.), селективность процесса 90 %. К настоящему времени этот способ не нашел промышленного применения.

В патентах фирмы «Monsanto» описан электролит для синтеза адиподинитрила, представляющий собой водный раствор фосфата натрия. Как и в процессах «Asahi», UCB — МХП СССР и «Phillips», органическая фаза, состоящая из акрилонитрила, адиподинитрила и других продуктов реакции, находится в циркулирующем электролите. Добавление в электролит солей трибутилэтиламмония в небольших концентрациях повышает селективность процесса, а введение этилендиаминтетрауксусной кислоты продлевает срок службы электролизера. Катодом служит кадмий, анодом — углеродистая сталь. Электролизер работает без диафрагмы, межэлектродное пространство равно 2,5 мм;

напряжение на электролизере 4 В; плотность тока — 20 А/дм²; селективность образования адиподинитрила 87—89 %.

Описано [31, 38а] несколько конструкций электролизеров (фирма «BASF») для электрохимического получения адиподинитрила (см. разд. 30.1.2). Были исследованы электролизеры с диафрагмой и без диафрагмы. Католит содержал 0,5—3 %-й раствор тетраалкиламмониевой соли (например, *п*-толуолсульфонат или этилсульфат тетраэтиламмония), 20—80 % акрилонитрила, 10—20 % воды и один или несколько растворителей, таких, как ацетонитрил, изопропиловый спирт или диметилформамид. Селективность образования продукта 74—91 %, выход по току 74—87 % (от теоретического).

Описаны непрямые электрохимические процессы гидродимеризации акрилонитрила с помощью амальгам щелочных металлов. Впервые таким путем адиподинитрил со значительным выходом был получен в СССР [94]. Разработкой амальгамного процесса получения адиподинитрила занимались фирмы «Imperial Chemical Industry» (ICI) и UCB совместно с «Weizman Institute of Science» (Израиль).

В процессе (ICI) [95] гомогенный раствор, содержащий около 10 % (масс.) акрилонитрила, 3—5 % воды, 5—10 % тетраалкиламмониевой соли и полярный органический растворитель, например ацетонитрил, находится в контакте с 0,3 %-ой амальгамой натрия. В амальгамном процессе используют те же четвертичные аммониевые соли, что и в процессе прямого электролиза, т. е. галогениды, гидрокарбонаты и *п*-толуолсульфонаты тетраэтил- и метилтриэтиламмония. Реакцию проводят при 30—45 °С; pH поддерживают равным ≈8—10 путем подачи CO_2. Смесь амальгамы с раствором необходимо энергично перемешивать во избежание сильного локального подщелачивания. Выход адиподинитрила выше 95 % (от теоретического) как по щелочному металлу, так и по акрилонитрилу. Процесс ICI осуществлен на опытном заводе, но пока не нашел промышленного применения. В амальгамном процессе UCB для получения адиподинитрила используют 0,5—2 %-й раствор соли тетраалкиламмония (*п*-толуолсульфонат, перхлорат или фосфат бензилтриметиламмония) в полярном растворителе: тетрагидрофуране, диоксане или диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме). Фирма UCB проводила опытную проверку процесса с целью продажи лицензии [96].

30.2.2. Производство тетраалкилсвинца

В начале 1970-х годов производство тетраалкилсвинца в США превышало 500 тыс. т/год, и хотя в последние годы потребление этих соединений в США несколько упало из-за загрязнения ими окружающей среды, однако их экспорт продолжает возрастать.

Электрохимическое получение тетраалкилсвинца, служащего добавкой к бензину, было освоено фирмой «Nalco Chemical»

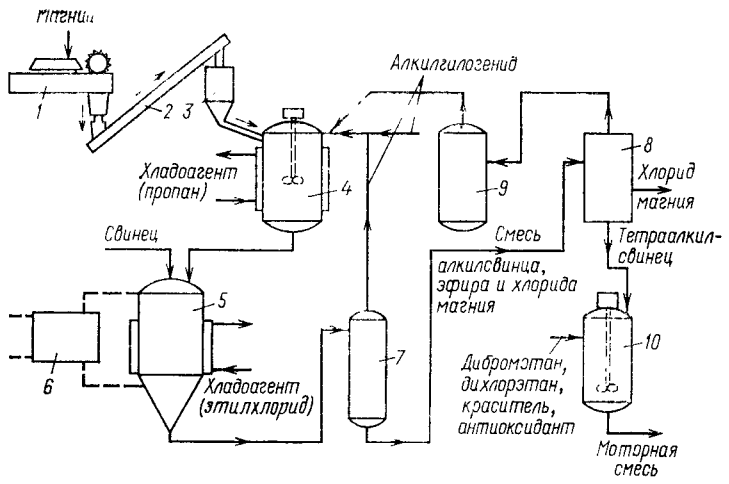


Рис. 30.12. Схема получения тетраметилсвинца (фирма «Nalco») [69]:
1 — измельчитель магния; *2* — транспортер; *3* — бункерные весы; *4* — реактор синтеза реактива Гриньяра; *5* — электролизер; *6* — ректификатор; *7* — отпарная колонна; *8* — аппарат для выделения алкилсвинца; *9* — колонна для очистки эфира; *10* — смеситель

в 1964 г.; до этого этот важный продукт в течение 40 лет получали взаимодействием метил- или этилгалогенида с натриевосвинцовым сплавом. Фирма «Nalco» осуществила сочетание промышленного производства реактива Гриньяра с электролизом и явилась пионером в разработке оборудования и освоения процесса получения тетраметил- или тетраэтилсвинца путем электролиза реактивов Гриньяра (г. Фрипорт, Техас [70]). Упрощенная схема получения тетраметилсвинца представлена на рис. 30.12.

Первая стадия — получение реактива Гриньяра из металлической магниевой стружки и алкилгалогенида в смеси безводных эфиров (тетрагидрофуран или диэтиловый эфир тетраэтиленгликоля). Реакцию проводят в нескольких реакторах (вместимость каждого 30 м³), охлаждаемых пропаном, давление в которых составляет ≈200 кПа, при 35—40 °С, выходы продукта выше 98 %.

Продукт реакции, содержащий избыток алкилхлорида, направляют в десять электролизеров (вместимость каждого 30 м³), имеющих ряд катодов в виде стальных трубок, заполненных свинцовыми гранулами. Из свинца изготовлен также токоподводящий анодный стержень, который можно менять, вынимая его через специальное отверстие в верхней части электролизера. Слой гранул изолирован от стальных трубчатых катодов с помощью пористой диафрагмы из пластика или керамики (см. разд. 30.1.2) [96]. Описан улучшенный вариант электролизера «Nalco», в котором вертикальный слой свинцовых гранул находится во внутреннем сосуде, а ряд прямоугольных стальных прутьев, покрытых тканью из стекловолокна и погруженных

в этот слой, играет роль катодов [97]. Электролиз проводят при 40—50 °С, охлаждение осуществляют этилхлоридом, плотность тока обычно равна 1,5—3 А/дм² при напряжении 15—30 В. Учитывая диссоциацию реактива Гриньяра на ионы R^- и ^+MgCl, реакции на аноде и катоде можно представить уравнениями (30.7) и (30.8) соответственно. Хотя теоретически на катоде образуется 1 моль свободного магния на 1 моль хлорида магния, на самом деле избыток алкилгалогенида, добавляемого в реакционную смесь, реагирует с магнием, вновь образуя реактив Гриньяра в количестве, эквивалентном половине потребляемого. Таким образом, суммарную реакцию можно представить уравнением (30.9). Если концентрация алкилгалогенида в электролите слишком высока, то происходит разложение реагентов в результате побочной реакции Вюрца — Фиттига (уравнение 30.10).

$$4R^- + Pb \xrightarrow{-4e} R_4Pb \qquad (30.7)$$

$$4\overset{+}{M}gCl \underset{-4e}{\overset{+4e}{\rightleftharpoons}} 2Mg + 2MgCl_2 \qquad (30.8)$$

$$2RMgCl + 2RCl + Pb \longrightarrow R_4Pb + 2MgCl_2 \qquad (30.9)$$

$$RCl + R'MgCl \longrightarrow RR' + MgCl \qquad (30.10)$$

Недостаток алкилгалогенида приводит к осаждению магния на катоде в виде дендритов, которые могут вызвать короткое замыкание. Правильно контролируя концентрации реагентов, температуру и скорость протока электролита, можно получить выход тетраалкилсвинца по реактиву Гриньяра до 96 %, причем конверсия равна 99 %, а выход (в расчете на израсходованный магний) составляет 95 % [98].

Раствор, вытекающий из электролизера, отпаривают природным газом для удаления непрореагировавшего метилхлорида, который абсорбируют эфиром и направляют в реакторы для синтеза реактива Гриньяра. Жидкую фазу после отгонки обрабатывают водой на нескольких многоступенчатых экстракционных колоннах для отделения хлорида магния, тетраметилсвинца и смеси эфиров. Эфиры очищают азеотропной перегонкой и сушат газом, прежде чем их вновь возвратить в процесс. Используя различные реакторы Гриньяра и алкилхлориды можно получить разнообразные тетраалкилпроизводные свинца, например Me_4Pb, Me_3EtPb, Me_2Et_2Pb и Et_4Pb.

Фирма «Nalco» расширила электрохимическое производство тетраалкилсвинца в г. Фрипорт на 50 % по сравнению с первоначальной производительностью 15 000 т/год снизила энергоемкость процесса, в том числе путем улучшения использования энергии на вспомогательных химических стадиях.

Другой процесс получения тетраэтилсвинца разработан Циглером и Лемкулем в ФРГ [99]. В его основе лежит электролиз расплава калийалюминийэтилового комплекса ($KAlEt_4$) на свинцовом аноде и ртутном катоде (уравнение 30.11). При хорошем контакте между образующейся на катоде амальгамой калия и триэтилалюминием три четверти калийалюминиевого комплекса регенерируется (уравнение 30.12). Суммарная реакция выражается (уравнение 30.13).

$$4KAlEt_4 + Pb \longrightarrow PbEt_4 + 4K + 4AlEt_3 \qquad (30.11)$$

$$4AlEt_3 + 3K \longrightarrow 3KAlEt_4 + Al \qquad (30.12)$$

$$KAlEt_4 + Pb \longrightarrow PbEt_4 + K + Al \qquad (30.13)$$

Алюминий, образующийся на катоде, находится в виде мелкой суспензии в ртути и легко отделяется вместе с растворенным калием от тетраэтилсвинца. Электропроводность раствора очень высока при рабочей температуре 100—120 °С, что позволяет вести процесс при плотности тока до 45 А/дм² при напряжении 2,5 В; межэлектродное расстояние равно 2,5 мм. Тетраэтилсвинец образуется с почти количественным выходом.

Амальгама калия, содержащая тонкую суспензию алюминия, подвергается последующей обработке (четыре стадии). Калий в амальгаме обменивается на натрий в результате противоточного контакта с расплавом $NaAlEt_4$ при 130 °С. Образующаяся эквимольная смесь алюминия и натрия в ртути реагирует при 200—210 °С с 3 моль $NaAlEt_4$, давая 4 моль $AlEt_3$ и 4 моль амальгамы натрия. Амальгаму натрия освобождают от натрия при вторичном электролизе, где жидкий натрий выделяется на катоде, а ртуть возвращается в электролизер. Жидкий натрий гидрируют с образованием NaH, который затем реагирует при 200 °С с $AlEt_3$ и этиленом, давая $NaAlEt_3$, который вновь поступает в обменный реактор и реактор замещения. Общая стехиометрия первичной и вторичной реакций выражается уравнением (30.14). Процесс Циглера можно использовать также для получения тетраэтилолова, триэтилсурьмы и диэтилртути (см. гл. 18).

$$Pb + 4CH_2{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow PbEt_4 \qquad (30.14)$$

Библиографический список

1. C. L. Mantell, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1960.
2. R. B. MacMullin, Electrochem. Technol., *1*, 5 (1963); *2*, 106 (1964).
3. A. Kuhn, ed., *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, New York, 1971.
4. P. Gallone, *Trattato di Ingegneria Elettrochimica*, Tamburini Editore, Milano, 1973.
5. J. R. Wilson, *Demineralization by Electrodialysis*, Butterworth, London, 1960.
6. J. B. Haglind, Adv. Chem. Ser., *78*, 24 (1948).
7. J. A. M. Le Duc, *Electrochemical Industries and Technology*, International Electrochemical Institute, Milburn, N. J., 1976—1978.
8. M. Ya. Fioshin and A. P. Tomilov, Int. Chem. Eng., *9*, 375 (1969); Br. Chem. Eng., *16*, 154 (1971).
9. D. E. Danly, Hydrocarbon Process., 159 (June 1969).
10. C. L. Mantell, Chem. Eng., 128 (June 5, 1967).
11. S. Wawzonek, Science, *155*, 3758, 39 (1967).
12. C. L. Wilson, Int. Sci. Technol., 82 (Mar. 1969).

13. N. L. Weinberg and B. V. Tilak, eds., *Technique of Electroorganic Synthesis*. Scaleup and Engineering Aspects, Part III, John Wiley & Sons, New York (1982).
14. Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я. и др.//*Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968. 591 с.
15. *Прогресс электрохимии органических соединений*/Под ред. Фрумкина А. Н., Эршлера А. Б. М.: Наука. 1969. Т. 1. 384 с.
16. F. Beck, *Elektroorganische Chemie, Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
17. R. Alkire and S. Swann, AIChE Symp. Series, *75* (185) 61 (1979).
18. J. C. Burnett and D. E. Danly, ibid., 8.
19. R. B. MacMullin and G. A. Muccini, Am. Inst. Chem. Eng. J., *2*, 393 (1956).
20. A. T. Kuhn and R. W. Houghton, in *Topics in Pure and Applied Electrochemistry* (S. K. Rangarajan, ed.), SAEST, Karaikudi, India, 1975, p. 133
21. R. W. Houghton and A. T. Kuhn, J. Appl. Electrochem., *4*, 173 (1974).
22. A. P. Tomilov and M. Ya. Fioshin, Br. Chem. Eng., *16*, 154 (1971).
23. P. Gallone, Electrochim. Acta, *22*, 913 (1977).
24. R. W. Foreman and F. Veatch (to Standard Oil of Ohio), U. S. Pat. 3, 119, 760 (Jan. 28, 1964); Chem. Abstr., *60*, 10221d, (1964).
25. D. E. Danly and R. W. MeWhorter (to Monsanto), Br. Pat. 1, 196, 631; Chem. Abstr., *71*, 871883 (1969).
26. K. B. Keating and V. D. Sutlic, AIChE Symp. Series, *75*, (185) 76 (1979).
27. A. M. Holmes and W. C. Gardiner (to Olin Mathieson), U. S. Pat. 3,055,821 (Sept. 25, 1962).
28. Крыщенко К. И., Фиошин М. Я., Бахчисарайцьян Н. Г. и др.//Хим. пром. 1969. № 7. С. 496; Chem. Abstr., *71*, 101253, (1969).
29. S. Ganesan, K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, Chem. Age India, *13*, 346 (1964).
30. J. A. M. De Duc (to Pullman, Inc.), U. S. Pat. 3,342,717 (Sept. 19, 1967); Chem. Abstr., *67*, 7528v, (1967).
31. F. Beck and H. Guthke, Chem.-Ing.-Tech., *41*, 943 (1969).
31a. F. Wenisch, H. Nohe, H. Hannebaum, R. K. Horn, M. Stroezel, and D. Degner, AIChE Symp. Series, *75* (185) 14 (1979).
32. D. G. Braithwaite (to Nalco Chemical), U. S. Pat. 3,391,067 (July 2, 1968).
33. D. G. Braithwaite, J. S. d'Amico, P. L. Gross, and W. Hanzel (to Nalco Chemical), U. S. Pat. 3,141,841 (July 21, 1964).
34. J. N. Maloney, Jr., C. R. Campbell, and R. Johnson (to Monsanto Co.), U. S. Pat. 3,457,152 (July 22, 1969).
35. F. Goodridge, C. J. H. King, and A. R. Wright, Electrochim. Acta, *22*, 347 (1977).
36. J. R. Backhurst, J. M. Coulson, F. Goodridge, R. E. Plimley, and M. Fleischmann, J. Electrochem. Soc., *116*, 11, 1600 (1969); M. Fleischmann and J. W. Oldfield, J. Electroanal. Chem., *29*, 211, 231 (1971); M. Fleischmann, J. W. Oldfield, and D. F. Porter, ibid., *29*, 241 (1971); J. R. Backhurst, M. Fleischmann, F. Goodridge, and R. E. Plimley, Br. Pat. 1,194,181 (June 10, 1970).
37. F. Goodridge, C. J. H. King, and A. R. Wright, Electrochim. Acta, *22*, 1087 (1977).
37a. P. M. Spaziante and C. Traini (to Parel S. A.), U. S. Pat. 4,019,968 (Apr. 26, 1977).
38. H. Guthke, F. Beck, J. G. Floss, and W. Habermann (to Badische Anilin- & Soda-Fabrik), Fr. Pat. 1,476,162 (Apr. 14, 1966); Chem. Abstr., *67*, 104624F, (1967).
38a. F. Beck, H. Guthke, and H. Leitner (to Badische Anilin- & Soda-Fabrik), U. S. Pat. 3,642,592 (Feb. 15, 1972).
39. H. F. Conway and E. B. Lancaster, Electrochem. Technol., *2*, No. 1—2, 46 (1964).
40. P. M. Robertson and N. Ibl, J. Appl. Electrochem., *7*, 313 (1977).
41. K. B. Keating, 78th Nat. AIChE Meet., Salt Lake City, August 1974.

42. Ionics, Inc., W. Ger. Pat. 2,036,881 (July 24. 1970); Chem. Abstr., *74*, 82500c, (1971).
43. Кирьяков Г. З., Стендер В. В.//Ж. прикл. хим. 1951. Т. 24. С. 1263; Там же. 1952. Т. 25. С. 23.
44. Кирьяков Г. З., Разина Н. Ф., Дунаев Ю. Д.//Изв. АН Каз. ССР. 1960. Т. 6. С. 4. (1960); Chem. Abstr. 55, 15176c, (1961).
45. F. D. Gibson, Jr., U. S. Pat. 2,945,791 (July 19, 1960).
46. P. Ruetschi. R. T. Angstadt, and B. D. Cahan, J. Electrochem. Soc., *106*, 547 (1959).
47. Eur. Chem. News, 34 (Oct. 31, 1969).
48. H. Beer, Neth. Pat. 6,606,302 (Nov. 14, 1966); Chem. Abstr., *67*, 17379m, (1967).
49. O. de Nora, G. Bianchi, A. Nidola, and G. Trisoglio (to Electronor Corp.), Fr. Pat. 2,185,014, (Feb. 1, 1974); Chem. Abstr. 81, 91346 (1974).
50. J. A. M. Le Duc, «Industrial Electrodes 1976», *Electrochemical Industries and Technology*, Vol. 3, International Electrochemical Institute, Millburn, N. J., 1976.
51. A. T. Kuhn, ed., *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier, New York, 1971, p. 590.
52. G. Richter, Int. Chem. Eng., *17*, 57 (1977); Chem.-Ing.-Tech., *47*, 909 (1975).
53. W. Pusch, ibid., *47*, 914 (1975).
54. T. T. Sugano, B. A. Schenker, J. A. Walburg, and N. Shuster (to Diamond Shamrock Corp.), U. S. Pat. 3,992,269 (Nov. 16, 1976).
55. J. C. Davis, Chem. Eng., 84 (Feb. 18, 1974); Immartino, ibid., 86 (June 21, 1976); Chem. Week, 33 (Mar. 24, 1976); ibid., 53 (Mar. 15, 1978).
56. C. W. Tobias and R. G. Hickman, Z. Phys. Chem., *229*, 145 (1965).
57. N. Ibl, Chem.-Ing.-Tech., *33*, 69 (1961); *35*, 353 (1963); *36*, 601 (1964).
58. M. Seko, Chem. Econ. Eng. Rev., *7*, No. 10, 20 (Oct. 1975); Chem. Abstr. 84, 60033, (1976).
59. G. A. Ashworth and R. E. W. Jansson, Electrochim. Acta, *22*, 1295 (1977).
60. R. Dworak and H. Wendt, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., *80*, 77 (1976).
61. F. B. Leitz and L. Marincic, J. Appl. Electrochem., *7*, 473 (1977).
62. M. Eisenberg, C. W. Tobias, and C. R. Wilke, J. Electrochem. Soc., *101*, 307 (1954).
63. R. E. W. Jansson and R. J. Marshall, Chem. Eng., 769 (Nov.-Dec. 1976).
64. P. Le Goff, P. Vergnes, F. Coeuret, and J. Bordet, Ind. Eng. Chem., *61*(10), 8 (1969).
65. A. R. Despic, Electrochem. Soc., Meet., Chicago, May 1973.
66. N. Ibl, Chem.-Ing.-Tech., *43*, 202 (1971).
67. A. Kuhn, Chem. Ind., 447 (July 1, 1978).
68. R. L. Taylor, Chem. Met. Eng., *44*, 588 (1937).
69. L. L. Bott, Hydrocarbon Proc., *44*, No. 1, 115 (1965).
70. J. H. Prescott, Chem. Eng., 238 (Nov. 8, 1965).
71. J. A. May and K. A. Kobe, J. Electrochem. Soc., *97*(7), 183 (1950).
72. K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, Ind. Chem. (UK), *69*, 238 (Mat 1963).
73. P. C. Condit, Ind. Eng. Chem., *48*, 1252 (1956).
74. H. Suter, H. Nohe, F. Beck, and H. Hrubesch (to Badische Anilin- & Soda-Fabrik), U. S. Pat. 3,471,381 (Oct. 7, 1969); Chem. Abstr., *70*, 92677x, (1969).
75. J. W. Drew and G. J. Moll, Ind. Eng. Chem., *53*(9), 48A (1961).
76. K. Natarajan, K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, Electrochem. Tech., *2*(5-6), 151 (1964); T. D. Balakrishnan, et al., Chem. Ind. (London), 1622 (1970); Безуглый В. Д., Экель В. А., Фиошин М. Я. и др.//Хим. пром. 1970. № 11. С. 822; Chem. Abstr., *74*, 70879v (1971).
77. N. Shuster, A. D. Bakinsky, and K. J. O'Leary, Electrochem. Soc. Meet., Washington, D. C., (May 2—7, 1976).
78. H. Nohe and F. Beck (to BASF A. G.), U. S. Pat. 3,899,401 (Aug. 12, 1975).

79. W. Kroenig and J. Grolig (to Farbenfabriken Bayer), U. S. Pat. 3,451,905 (1969).
80. Камнева А. И., Фиошин М. Я., Казакова Л. И. и др.//Нефтехимия. 1962. Т. 2. С. 550; Chem. Abstr., *58*, 12171C (1963).
81. Ковсман Е. П., Фрейдлин Г. Н., Тюрин Ю. М.//Хим. пром. 1973. № 1. С. 16; Chem. Abstr., *78*, 105327 (1973).
82. F. Beck, W. Himmele, J. Haufe, and A. Brunold (to Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG), U. S. Pat. 3,652,430 (Mar. 28, 1972).
83. T. Isoya, R. Kakuta, and C. Kawamura (to Asahi Kasei), U. S. Pat. 3,896,011 (July 22, 1975).
84. R. W. Foreman and J. W. Sprague, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., *2*, 303 (1963).
85. H. F. Conway and V. E. Sohns, Ind. Eng. Chem., *51*, 637 (1959).
86. M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *111*, 215 (1964).
87. M. Seko, A. Yomiyama, S. Ogawa, T. Miyake, R. Komori, and N. Ogawa (to Asahi Kasei), U. S. Pat. 3,682,792 (Aug. 8, 1972).
88. Hydrocarbon Process., 126 (Nov. 1977).
89. Union Chimique-Chemische Bedrijven, Br. Pat. 1,117,677 (June 19, 1968); Chem. Abstr., *69*, 43483B (1968).
90. C. Van Eygen, A. Hendricks, J. Ramioulle, J. Walravens, and A. Verheyden, Chem. Ind., *104*(1), 71—82 (1971).
91. Hydrocarbon Process., 127 (Nov. 1977).
92. W. V. Childs and H. C. Walters, AIChE Symp. Series, *75* (185) 19 (1979); H. M. Fox and F. N. Ruehlen (to Phillips Petroleum Co.), U. S. Pat. 3,689,382 (Sept. 5, 1972).
93. C. R. Campbell, D. E. Danly, and W. H. Mueller, U. S. Pat. 3,830,712 (Aug. 20, 1974); W. A. Heckle and D. L. Sadler, U. S. Pat. 3,898,140 (Aug. 5, 1975) (all to Monsanto Co.).
94. Кнунянц И. Л., Гамбарян Н. П.//Усп. хим. 1954. Т. 23. С. 781; Chem. Abstr., *49*, 6090 H(1958).
95. R. A. Dewar, V. E. Maier, and M. A. Riddolls (to Imperial Chemical Industries), Can. Pat. 746,531 (Nov. 15, 1966).
96. Anon., Eur. Chem. News, *51*, (Dec. 19—26, 1969); C. Van Eygen, A. Hendricks, J. Ramioulle, J. Walravens, and A. Verheyden, Chim. Ind. (Genie Chim.), *104*, 71 (1971).
97. G. E. Blackmar (to Nalco Chemical Co.), U. S. Pat. 3,573,178 (Mar. 30, 1971).
98. D. G. Braithwaite and L. L. Bott (to Nalco Chemical), U. S. Pat. 3,380,900 (Apr. 30, 1968).
99. K. Ziegler and H. Lehmkuhl, U. S. Pat. 3,372,097 (Mar. 5, 1968).

ГЛАВА 31. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

С. Бхадани, Дж. Парравано

Несмотря на то что явление электрохимической полимеризации (ЭХП) наблюдали давно [1—4], лишь на протяжении последних 25 лет были предприняты исследования с целью понять химическую сущность процессов образования полимеров в электролизере. ЭХП — новая отрасль электрохимии, изучающая реакции полимеризации. В настоящее время становятся понятными природа этих реакций и их возможности. Возросший интерес к ЭХП в течение последних лет вызвал широкие дискуссии [5—12]. Это обусловлено тем, что реакции ЭХП представляют собой новый метод полимеризации с возможностью строгого контроля стадий инициирования и обрыва цепи и открывают новые

Таблица 31.1. Электрохимическая полимеризация некоторых мономеров

Мономер	Электролит	Среда	Интермедиат	Инициирование	Литература
Метилметакрилат, акриловая кислота, этилметакрилат	H_2SO_4	H_2O	СР [а]	Катодное восстановление H^+	[1]
Метилметакрилат	H_2SO_4	H_2O	СР [а]	Катодное восстановление мономера пероксида	[33]
Акрилоинтрил	Fe^{3+}, $S_2O_8^{2-}$	H_2O	СР [а]	Катодное восстановление неорганической окислительно-восстановительной пары	[32]
Стирол, метилметакрилат, акрилоинтрил	$MeCO_2K$	$MeCO_2H$	СР [а]	Анодное окисление карбоксилат-иона	[2]
Виниладетат	H_2SO_4 + эмульгатор	H_2O	СР [а]	Катодное восстановление H^+ (эмульсионная полимеризация)	[158]
Акриламид	$NaNO_3$ или Et_4NNO_3	ДМФА	Аниои	Катодное восстановление мономера	[51]
Акрилонитрил, метакрилоинтрил, бутадиен, изопрен, хлоропрен	Bu_4NClO_4	ДМФА	Анион	Катодное восстановление мономера	[39]
Акролеин	$NaPh_4B$	ТГФ	Аиион	Катодное восстановление Na^+	[121]
	$LiClO_4$	$PhNO_2$	Катион	Анодное окисление мономера	[121]
Стирол	Bu_4NBF_4	MeCN	Катион	Анодное окисление мономера	[101]
	Bu_4NClO_4	ПК [б]	Катион	Анодное окисление ClO_4^-	[81]
Винилизобутиловый эфир	Bu_4NBF_4	CH_2Cl_2	Катион	Анодное окисление BF_4^-	[96]
Индол	Et_4NSbCl_6	$Cl(CH_2)_2Cl$, $PhNO_2$	Катион	Анодное окисление $SbCl_6^-$	[90]
N-Винилкарбазол	$ZnBr_2$	Me_2CO	Катион	Электрохимическая активация комплекса *N*-ВК [в] — $ZnBr_2$	[113]
1,3,5-Триоксан	Et_4NSbCl_6	$Cl(CH_2)_2Cl$	Катион	Анодное окисление $SbCl_6^-$	[130]
4-Аминофталевая кислота	Et_3N, HCl или NH_4OH	ДМФА	Катион	Анодное окисление мономера (конденсационная полимеризация)	[151]
Феинилзоцианат	Bu_4NI	ДМФА	Анион	Катодное восстановление мономера (стереорегулируемая полимеризация)	[12, 156]

[а] Свободный радикал. [б] Пропиленкарбонат. [в] *N*-Винилкарбазол.

пути для определения скоростей элементарных стадий полимеризации с использованием электрохимических методов, основанных на быстрых переходных процессах. Сейчас такого рода исследования можно проводить лишь в случае фотополимеризации и в некоторых случаях химической полимеризации при использовании метода остановленной струи [13], с помощью которого, однако, можно исследовать лишь относительно медленные реакции ($10—10^{-3}$ с). Кроме того, по сравнению с процессами промышленного органического электросинтеза перспектива развития промышленных процессов ЭХП представляется многообещающей. Предварительные исследования показали, что некоторые существующие способы ЭХП могут конкурировать с современными промышленными процессами, а в дальнейшем можно разработать условия ЭХП для синтеза новых полимеров, которые нельзя достаточно экономично получить другими методами. Некоторые процессы ЭХП представлены в табл. 31.1.

В этой главе рассмотрены особенности химических и электрохимических процессов ЭХП и кратко описаны основные достижения в этой области.

31.1. Химические и электрохимические стадии

В реакциях ЭХП электрохимически важные стадии протекают на поверхности электрода, однако весь процесс полимеризации включает также реакции, происходящие в окружающей жидкой фазе. Таким образом, реакции ЭХП по существу являются гетерогенными, причем состояние межфазных границ играет решающую роль как в химических, так и в электрохимических процессах. По этой причине при описании электрохимически полимеризующихся систем используют физические и химические параметры, характерные для электрохимических процессов, с одной стороны, и реакций полимеризации — с другой. Важнейшая особенность реакций ЭХП заключается в сочетании принципов электрохимии и науки о полимерах.

Электрохимические процессы, протекающие при ЭХП (адсорбция, десорбция, перенос электрона) можно анализировать и обсуждать в рамках понятий классической электрохимии. Свойства электродов (химическая и физическая природа электродов и их поверхности, электродное перенапряжение, потенциал реакции и плотность тока), как полагают, влияют на структуру, размеры, пространственное распределение и выход полученного полимера.

Типичная система для электрохимической полимеризации состоит из электролизера с электродами, электролита, мономера и растворителя. Растворитель обычно нужен в том случае, когда мономер нерастворим в электролите. Пропускание электрического тока через систему инициирует ряд электродных реакций, заканчивающихся полимеризацией мономеров. Таким образом, получение макромолекул в работающем электролизере представляет собой результат химических и электрохимических стадий, находящихся между собой в сложной кинетической зависимости. ЭХП, как и процессы полимеризации, осуществляемые другими методами, включает стадии инициирования, развития и обрыва цепи. В данном разделе будут изложены химические и электрохимические принципы, лежащие в основе этих стадий.

31.1.1. Инициирование

В процессах ЭХП реализуются электродные реакции нескольких типов. Было показано, что на электроде обычно протекают следующие основные процессы электрохимического инициирования полимеризации.

1. Прямое электрохимическое инициирование, в результате которого происходит непосредственный перенос электрона с электрода на мономер (М), ведущий к образованию активных центров (уравнение 31.1). Образующиеся при этом анион-радикалы могут димеризоваться до дианионов и участвовать в реакциях роста по схемам анионной аддитивной полимеризации. Если же анион-радикал может быть нейтрализован, происходит свободнорадикальная полимеризация. Аналогичный процесс может протекать на анодах, приводя к катионной полимеризации.

$$M + e(\text{катод}) \longrightarrow M^{-\bullet} \qquad (31.1)$$

2. Непрямое электрохимическое инициирование имеет место в том случае, когда перенос электрона с электрода происходит не на мономер, а на находящиеся в растворе неполимеризуемые электрохимические активные вещества (играющие роль электрохимических активаторов) с образованием частиц, способных инициировать полимеризацию. Эти частицы могут вступать в прямое химическое сочетание, участвовать в реакциях переноса, разложения или действовать как катализаторы. Поведение активаторов, вступающих в сочетание, очень похоже на прямое электрохимическое активирование виниловых мономеров. В других случаях активаторы действуют как катализаторы переноса электрона с электрода на мономеры (уравнение 31.2; где C^+ может быть катионом фонового электролита, например катионом щелочного металла или тетраалкиламмония). Аналогичным образом, на аноде может происходить разряд аниона электролита фона, приводящий к катионной или свободнорадикальной полимеризации в анодном пространстве. В окисленном состоянии активаторы переноса способны подвергаться многостадийным превращениям. Простейшим примером является анодное инициирование продуктами коррозии электрода (уравнение 31.3).

$$C^+ \xrightarrow{+e\,(\text{катод})} C\bullet \xrightarrow{+M} C^+ + M^{+\bullet} \qquad (31.2)$$

$$A \xrightarrow[(\text{анод})]{-e} A^+ \xrightarrow{+M} A^{2+} + M^{-\bullet} \qquad (31.3)$$

A = металл анода

Это дает возможность инициировать анионную полимеризацию на аноде. Однако время жизни анион-радикала может быть очень коротким, если только стадия инициирования не происходит на некотором расстоянии от анода, или если не происходит взаимодействия между A^{2+} и $M^{-\bullet}$ с образованием комплекса, окисляющегося гораздо труднее, чем «свободный» анион-радикал. Другими словами, анион-радикал может быть повторно окислен до исходного мономера путем переноса электрона на анод. Электрохимическое восстановление или окисление активатора приводит к распаду активатора на фрагменты, которые достаточно реакционноспособны и могут инициировать рост цепи путем реакции с мономерами. Например, в результате электрохимической реакции Кольбе при анодном окислении карбоксилат-анионов образуются свободные радикалы.

3. Инициирование может быть вызвано также электрохимической окислительно-восстановительной реакцией; при этом продукт катодного восстановления одного компонента реагирует со вторым компонентом, давая инициирующие радикалы.

Поскольку тип электродного процесса, как указано выше, зависит исключительно от потенциала электрода, стадию инициирования данной системы можно регулировать, подбирая соответствующий электродный потенциал. И, наконец, скорость стадии инициирования можно регулировать изменением тока, пропускаемого через электролизер.

31.1.2. Рост цепи

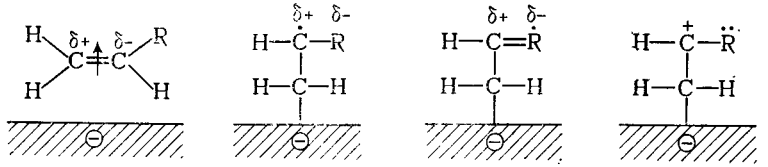
Пропускание электрического тока обычно не влияет на процесс роста цепи при полимеризации. Однако было установлено [14, 15], что скорость роста цепи в случае ионной полимеризации можно увеличить действием сильного внешнего электрического поля, вызывающего диссоциацию ионных пар на свободные ионы, присутствие которых сказывается более эффективно на скорости роста цепи. Поэтому наложение высокого напряжения для пропускания тока через реакционную смесь может стимулировать полимеризацию. Однако влияние электрического поля на скорость ЭХП будет незначительным, если накладываемый потенциал довольно низок и если напряженность электрического поля составляет несколько В/см. Электрическое поле оказывает действие лишь в том случае, когда его напряженность составляет несколько кВ/см.

Рост цепи полимера может происходить на поверхности электрода или в объеме раствора электролита. В последнем случае рост цепи происходит так же, как при обычном химическом инициировании полимеризации, тогда как в первом случае этот процесс характеризуется особыми параметрами. Молекулы мономера могут быть связаны с поверхностью электрода. Рассмотрим, например, молекулу замещенного этилена (1; R — электрофильная или электрофобная группа). Подвижность π-электронов в такой молекуле допускает наличие следующих форм распределения этих электронов:

$CH_2{=}CHR$ (1) $\quad \dot{C}H_2{-}\dot{C}HR$ (2) $\quad \overset{+}{C}H_2{-}\overset{-}{C}HR$ (3) $\quad \overset{-}{C}H_2{-}\overset{+}{C}HR$ (4)

Стабильность ионных форм (3) и (4) зависит прежде всего от электроноакцепторной способности заместителя R. Кроме того, большое пространственное разделение зарядов в ионных формах дополнительно стабилизируется электрическим полем, существующим около электрода. Реализация бирадикальной формы (2) более вероятна в отсутствие электрического поля для мономеров со слабыми электрофильными или электрофобными заместителями.

Из квантовомеханических расчетов [16] и измерения скоростей реакций адсорбции и ассоциации [17] (гидрирование, полимеризация) получены доказательства образования π-связанных комплексов при адсорбции винильных мономеров на незаряженной поверхности металла. Однако этот вид адсорбции может значительно измениться на заряженной поверхности электрода. Возможная структура адсорбированного комплекса на поверхности катода (без переноса электрона) может быть схематически изображена формулами (5)—(7).

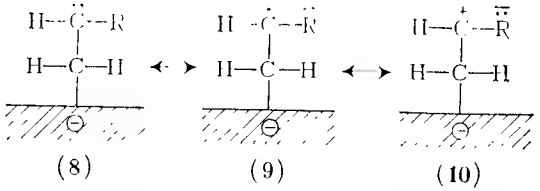


(5а) (5б) (6) (7)

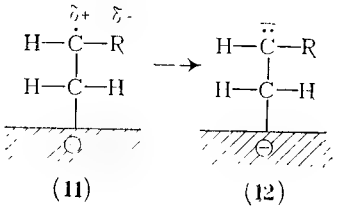
В форме (5а) происходит π-связывание между винильной группой (акцептор электронов) и электродом (донор электронов). В формах (5б)—(7) электрод сохраняет свои электроны, но один электрон, образующийся при разрыве двойной связи, переходит на поверхность электрода. Участие электронов группы R приводит к резонансным формам (6) и (7), в которых неспаренный электрон отталкивается от электрода под действием электрического поля катода и электроотрицательной группы R. Аналогично может быть описана адсорбция на аноде мономера, содержащего электроноотталкивающую группу R; в этом случае электроны смещаются в сторону электрода.

Перенос электрона с электрода на адсорбированный мономер происходит путем последовательного перераспределения электронов в структуре (8) с образованием структуры (10). В случае адсорбции на катоде этот процесс можно изобразить уравнением (31.4). Этот электронный перенос может сопровождаться одновременной десорбцией адсорбата. Он представляется как согласованный переход связывающих электронов с об-

разованием анион-радикала [16, 18], электронная плотность которого наиболее высока вблизи электроотрицательной группы R. Структуры (**11**) и (**12**) образуются по уравнению (31.5).

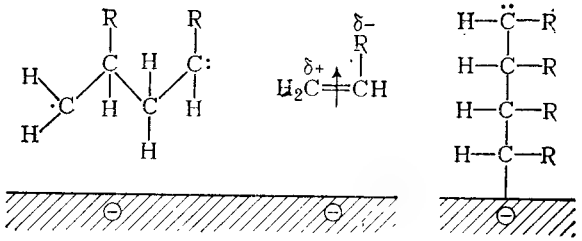


(8) (9) (10) (31.4)



(11) (12) (31.5)

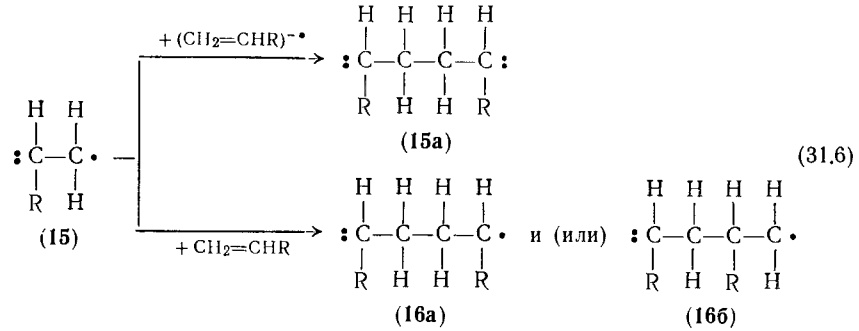
Любая из связанных с поверхностью электрода форм мономеров (**5**)—(**8**) может присоединять другие молекулы мономера, образуя полимеры. Рост цепи происходит с участием мономеров, находящихся в адсорбированном состоянии (**14**) или в жидкой фазе (**13**) (в случае анионной полимеризации).



(14) (14a) (13)

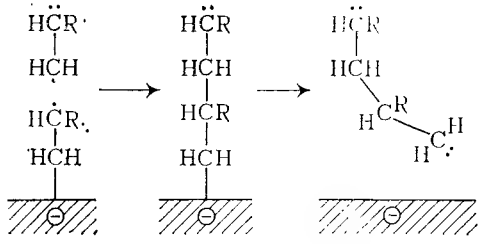
Наблюдается конкуренция между адсорбированным карбанионом (**13**) и электронами электрода за присоединение к соседнему адсорбированному мономеру (**14a**). Поэтому длина цепи должна зависеть от потенциала электрода. Более того, возможно, что в случае структуры (**13**) адсорбция мономера благоприятствует стереоселективному присоединению каждой молекулы мономера к растущей цепи, в результате чего образуется цепь со стереорегулярной структурой. Для структуры (**13**) такой процесс менее вероятен.

Десорбция восстановленного мономера в виде анион-радикала (**15**) может привести к росту цепи на поверхности электрода путем присоединения к адсорбированному мономеру или к росту цепи в растворе при взаимодействии с растворенным мономером. Вероятно, мономеры и ион-радикалы могут быть достаточно реакционноспособны только при поляризации в сильном электрическом поле двойного слоя электрода; этим обусловлены ограничения роста цепи непосредственно на поверхности электрода и(или) в очень близкой к ней области. Более того, анион-радикалы могут иметь большую склонность к димеризации до дианионов (**15**) [16, 19, 20]. Димеризация конкурирует с присоединением мономера, приводящим к образованию анион-радикала (**16**) [21, 22] (уравнение 31.6).



(15) (15a) (16a) и (или) (16б) (31.6)

По мере роста цепи отрицательно заряженный конец ее отталкивается электростатически от другого (адсорбированного) конца цепи и перенос второго электрона на адсорбированный конец цепи сильно облегчается из-за низкой электронной плотности вблизи адсорбированной группы. При этом перенос второго электрона приводит к десорбции образовавшегося полимерного дианиона (**17**).



(17) (31.7)

Для переноса второго электрона требуется более отрицательный потенциал электрода, чем для первого, и вновь образующийся карбанион значительно более реакционноспособен, чем первый. Мономеры, способствующие стабилизации (наличие сильно электроотрицательных или π-резонансных групп, присоединенных к обоим концам мономера), делают перенос второго электрона более вероятным. Без таких стабилизирующих заместителей очень реакционноспособный карбанионный конец цепи может либо быстро присоединяться к мономеру по типу «хвост—хвост», либо обрываться при взаимодействии с донором протонов, таким как мономер, растворитель, электролит, переносчик или примеси, которые не могут иначе реагировать с карбанионным центром, смежным с R.

При ЭХП для обеспечения достаточной электропроводности раствора необходимо присутствие фонового электролита, который также способен сильно влиять на скорость роста цепи в процессе полимеризации. Во многих случаях электролит фона является источником инициирующих частиц (по второму способу инициирования), обладающих свободнорадикальной или ионной природой. Электролит фона поставляет также соответствующие противоионы, ассоциирующиеся с растущими активными цепями, и, таким образом, процесс роста цепи может сильно зависеть от природы противоиона. Наконец, электролит фона может стать фактором, определяющим обрыв цепи.

31.1.3. Обрыв цепи

Обрыв цепи в реакциях ЭХП может происходить по нескольким механизмам. Активные концы цепи — ионные или радикальные, адсорбированные или находящиеся в растворе — могут реагировать с инициатором обрыва цепи HX или с инициатором роста цепи HT (уравнения 31.8—31.11; M и M_n — мономер и полимер соответственно).

$$M_n^* + HX \longrightarrow M_nH + \dot{X} \text{ (нереакционноспособная частица)} \quad (31.8)$$

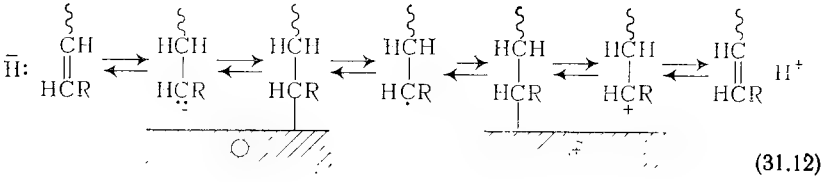
$$M_n^* + HT \longrightarrow M_nH + T^* \text{ (реакционноспособная частица)} \quad (31.9)$$

$$T^* + M \longrightarrow TM^* \text{ или } M^* + T \text{ (реакционноспособная частица)} \quad (31.10)$$

$$TM^* \text{ или } M^* \longrightarrow TM_{n+1}^* \quad (31.11)$$

Реакции присоединения или диспропорционирования с участием свободнорадикальных концов цепи, адсорбированных или неадсорбированных, могут приводить к обрыву цепи.

Специфический для ЭХП механизм обрыва цепи наблюдается при переносе электрона с активной полимерной цепи на электрод. Такой электронный перенос облегчается при изменении знака электродного потенциала на противоположный тому, который требуется для инициирования цепи. Например, анионная ЭХП на катоде может обрываться при сдвиге катодного потенциала в положительную сторону. Таким образом, при окислении карбанионные концы становятся свободными радикалами, а свободнорадикальные концы — ионами карбения (или отдают протоны). Эти процессы можно представить как непрерывную последовательность образования карбанионов и ионов карбения в зависимости от потенциала электрода (уравнение 31.12).



(31.12)

Возможность фрагментации концевых групп с образованием гидридов и протонов при экстремальных значениях потенциалов

подчеркивает необходимость присутствия в молекуле мономера стабилизирующих групп для гарантированного образования положительного и(или) отрицательного концов цепи. Более того, образование полимерных концевых групп типа «стабильных» карбанионов и ионов карбения в данном растворителе налагает на его свойства почти несовместимые ограничения. Поскольку многие мономеры подвергаются как катионной, так и анионной полимеризации, управление процессом ЭХП можно осуществлять, изменяя потенциал электрода.

31.2. Экспериментальные результаты

31.2.1. Винильная аддитивная полимеризация

ЭХП активированных олефинов — хорошо изученный процесс. Полимеризация таких мономеров может происходить как в катодном, так и в анодном пространстве. В некоторых случаях полимеризация протекает одновременно в обоих пространствах. Таким образом, полимеризацию винильных мономеров можно классифицировать как катодную или анодную полимеризацию в зависимости от типа электродного процесса, применяемого для генерирования инициирующих частиц, и в соответствии с механизмом роста полимерной цепи.

Катионная полимеризация. Полимеризация на катоде инициируется свободными радикалами или анионными частицами, генерируемыми при переносе электрона с катода на мономер или на катион фонового электролита.

Катодная радикальная полимеризация. Катодная радикальная полимеризация происходит главным образом при электролизе кислых водных растворов. Ранее полагали, что водородный радикал, образующийся при катодном восстановлении иона водорода, способен инициировать полимеризацию метилметакрилата, акриловой кислоты, винилацетата и других мономеров [1, 23—26]. Установлена корреляция между перенапряжением водорода и выходом по току, который в указанных системах обычно невысок, вероятно, из-за гибели радикалов до начала инициирования цепи. Однако в некоторых катализируемых водородным радикалом системах электрохимической полимеризации образование полимера продолжается даже после отключения тока [23]. Реакция, вероятно, происходит под действием атомов водорода, имеющих более продолжительное время жизни вследствие их адсорбции на катоде [9]. Вместе с тем сама возможность инициирования полимеризации радикалами водорода, образующимися на катоде, была подвергнута сомнению [27—31]. Действительно, показано, что процесс ЭХП метилметакрилата не наблюдается в очень чистых растворах мономера в разбавленной H_2SO_4 после тщательного удаления из реакционной смеси кислорода [27, 28]. Предполагают, что O_2 восстанавливается на свинцовом катоде с образованием пероксида водорода (уравне-

ние 31.13), который затем восстанавливается до воды (уравнения 31.14, 31.15).

$$O_2 \xrightarrow{+e+H^+} \dot{H}O_2 \xrightarrow{+e+H^+} H_2O_2 \qquad (31.13)$$

$$H_2O_2 \xrightarrow{+e} \dot{H}O + HO^- \qquad (31.14)$$

$$\dot{H}O \xrightarrow{+e} HO^- \qquad (31.15)$$

Радикал HO·, образующийся в качестве промежуточного продукта, инициирует полимеризацию метилметакрилата и других производных акриловой кислоты [32].

Другой, более вероятный механизм инициирования в кислой среде — прямое получение радикала HM· из протонированного мономера +HM. Это подтверждает тот факт, что потенциал полуволны, соответствующей восстановлению +HM, ниже, чем потенциал восстановления H+ [12].

ЭХП метилметакрилата происходит также на катодах из Cu, Zn, Cd, Sn, Hg и Pb в концентрированном растворе мономера в водной серной кислоте [33]. При этом образуются полимеры с высокой молекулярной массой. Предполагаемый механизм процесса инициирования обусловлен не образованием атомов водорода, а участием пероксида мономера (аддукта ММА и кислорода, с концевой гидропероксигруппой) в электродной реакции, приводящей к генерированию радикалов (уравнение 31.16).

$$M{-}O{-}O{-}H + H_2SO_4 \xrightarrow{+e} M\bullet + HO^- + H_2SO_5 \qquad (31.16)$$

Присутствие пероксосерной кислоты в реакционной смеси обеспечивает специфическое взаимодействие между пероксидом и серной кислотой. Материал катода оказывает сильное влияние на молекулярную массу и выход полимеров. Особенно эффективен свинцовый катод, поскольку на нем адсорбируются и мономер, и полимер. Об этом свидетельствует характер зависимости водородного перенапряжения от плотности тока [28, 34]. Кинетические кривые рассматриваемого процесса аналогичны кривым, полученным в случае обычной радикальной полимеризации метилметакрилата. Наблюдается также эффект гелеобразования, ингибирующий процесс обрыва цепи и способствующий увеличению молекулярной массы полимера. Акриловая кислота и акрилонитрил также полимеризуются в растворах разбавленной серной кислоты на ртутном катоде [35]. Акрилонитрил плохо полимеризуется в таких условиях.

Органические окислительно-восстановительные реакции инициируют различные типы свободнорадикальной полимеризации [32, 36]. Например, ионы железа(III) превращаются на катоде в ионы железа(II), которые восстанавливают пероксид водорода, персульфат калия или гидропероксид кумола с образованием радикалов (уравнения 31.17, 31.17а).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + {}^-HO + \dot{H}O \qquad (31.17)$$

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \longrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{-\bullet} \qquad (31.17а)$$

При электролизе спиртового раствора хлорида никеля и пиридина в качестве донора электронов в присутствии бутадиена образуется ряд линейных олигомеров бутадиена на атомах никеля, осажденных на платиновом катоде [10, 37] (уравнение 31.18). В отсутствие донора электронов образуется большое количество металлического никеля.

$$Ni^{2+}(Py)_4 + nCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{+2e} Ni\ (\text{олигомеры бутадиена}) \qquad (31.18)$$

Пиридинильные свободные радикалы, образующиеся на катоде при электролизе неводного раствора иодида *N*-метилпиридиния, по-видимому, вызывают полимеризацию малеинового ангидрида [38].

Катодная анионная полимеризация. Полимеризация многих винильных мономеров, таких как стирол, акрилонитрил, метилметакрилат и акриламид, происходит путем переноса электрона непосредственно с катода на мономер при соблюдении следующих условий: потенциалы восстановления используемых электролитов фона и растворителей должны быть более отрицательны, чем потенциалы восстановления мономеров; более предпочтительно проведение электролиза при контролируемом потенциале, а не при постоянном токе; раствор должен быть электропроводным.

К счастью, тетраалкиламмониевые соли, часто используемые как электролиты фона, имеют более отрицательные потенциалы восстановления, чем некоторые мономеры. В этих условиях восстановление мономера на катоде — основной первичный электрохимический процесс, приводящий к образованию анион-радикалов, которые при последующей димеризации дают дианионы. Были определены [39] катодные потенциалы полуволн (отн. нас. КЭ) нескольких мономеров в растворе Bu_4NClO_4 в диметоксиэтане I и в смеси диоксан — вода II при 25 °С [39]:

	I	II		I	II
Акрилонитрил	—2,90	—2,01	Хлоропрен	—2,95; —3,41	—
Метакрилонитрил	—3,13	—	Изопрен	—3,43	—2,70
Метилакрилат	—2,95	—1,95	α-Метилстирол	—3,28	—2,39
Метилметакрилат	—3,07	—2,01	Виннлацетат	—	—
Бутадиен	—3,27	—2,60	Винилхлорид	—	—
Стирол	—3,19	—2,35	Винилиденхлорид	—3,22	—

Стирол, акрилонитрил, изопрен, бутадиен и другие мономеры полимеризуются в растворах перхлората тетрабутиламмония в ДМФА в процессе электролиза при контролируемом потенциале. Показано [40], что полимеризация стирола происходит в католите при прямом катодном восстановлении мономера

в растворе тетрафенилбората тетраметиламмония в гексаметилтриамидофосфате.

Промышленное применение гидродимеризации акрилонитрила электрохимическим методом, разработанным Бейзером [41], стимулировало обширные исследования по катодному восстановлению этого мономера. Для его полимеризации используют также катодное инициирование [41—45]; этот способ можно применять для получения пленочных покрытий на некоторых металлах [46]. Влияние электролита фона на катодную полимеризацию этого мономера исследовано во многих работах [32, 47—49]. В работе [48] было подвергнуто критическому рассмотрению влияние тетраалкиламмониевых и тетраарилфосфониевых катионов на скорость полимеризации акрилонитрила в католите. Более высокий выход полиакрилонитрила в присутствии фосфониевой соли получен в течение того же времени электролиза даже в том случае, когда в электролите содержание фосфониевой соли составляет 0,1 от количества аммониевой соли. На основании модели контактных ионных пар, а также различия значений катодных потенциалов разряда солей предложены следующие механизмы роста цепи в присутствии соли тетраалкиламмония (уравнения 31.19, 31.20) и в присутствии солей фосфония (уравнения 31.21—31.23).

$$AH^- \; Et_4N^+ \xrightarrow[\substack{-2{,}41\ \text{В} \\ (\text{отн. нас. КЭ})}]{+e} \text{(Катион не восстанавливается на катоде)} \qquad (31.19)$$

$$AH_n^- \; Et_4N^+ + AH \longrightarrow AH_{n+1}^- \; Et_4N^+ \qquad (31.20)$$

$$AH_n^- \; {}^+PPh_4 \xrightarrow[-1{,}2\ \text{В (отн. РДЭ)}]{\text{катодное восстановление}} AH_n^- + PPh_3 + Ph\bullet \qquad (31.21)$$

$$AH_n^- \; {}^+PPh_4 + AH \longrightarrow AH_{n+1}^- \; {}^+PPh_4 \qquad (31.22)$$

$$AH_n^- + AH \longrightarrow AH_{n+1}^- \qquad (31.23)$$

AH — акрилонитрил

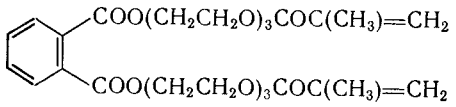
Восстановление по реакции (31.21) приводит к образованию свободного полимерного иона, вследствие чего резко возрастает суммарная скорость ЭХП акрилонитрила в присутствии фосфониевой соли. В случае катионов аммония такие свободные ионы электрохимически не образуются из-за более высокого потенциала восстановления аммониевых солей. Скорость катодной полимеризации акрилонитрила и молекулярная масса образующихся полимеров возрастают с увеличением размера алкиламмониевого катиона электролита фона [47]. При катодной полимеризации стирола в CH_2Cl_2, содержащем Et_4NCl, хлорид бензилтрифенилфосфония или Ph_4AsCl в качестве фоновых электролитов [50], реакционная способность электролита на основании данных по скорости инициирования полимеризации изменяется в ряду: $As^+ > P^+ > N^+$. Вероятный механизм

процесса заключается в электровосстановлении катионов до соответствующих радикалов, которые индуцируют полимеризацию. Наблюдаемое уменьшение электропроводности растворов при полимеризации в присутствии четвертичных фосфониевых и арсониевых солей свидетельствует о возможном взаимодействии растущих активных частиц с катионами электролита фона. Это подтверждают данные специального опыта, в котором вместо стирола использовали неполимеризующийся мономер — 1,1-дифенилэтилен; при этом также наблюдалось уменьшение электропроводности реакционной среды.

Акриламид полимеризуется на различных металлических электродах в растворах нитрата натрия в ДМФА [51]. Полимеризация происходит одновременно в катодном и анодном пространствах. Вольтамперные измерения и другие экспериментальные результаты показали, что восстановление мономера на катоде приводит к катодной полимеризации, аналогичной полимеризации анионными инициаторами, когда мономер образует полимер амидной структуры путем переноса H^+ [52]. В то же время анодная полимеризация, по-видимому, инициируется частицами, образующимися при анодном окислении нитрат-ионов [53], что аналогично свободнорадикальной полимеризации акриламида. Действительно, с помощью ИК-спектроскопии полимеров показано, что полимер, образующийся на катоде, является полиамидом $—CH_2CH_2CONH—$, в то время как образующийся на аноде имеет чисто углеродную цепь. Скорость реакции полимеризации на различных полированных металлических электродах изменяется в ряду: $Ni > Fe > Pb > Cu > Pt$. Следует отметить, что на менее благородных металлах катодная полимеризация протекает более эффективно, чем на платине. Таким образом, для ЭХП можно использовать не только платину, но и другие металлы. Наблюдаемое различие в скоростях полимеризации обусловлено, вероятно, адсорбционной и(или) каталитической активностью электродных материалов. Заметим, что важное значение имеет способ приготовления электрода. Одновременно анодную и катодную полимеризацию стирола наблюдали также в присутствии перхлората тетрабутиламмония [54].

Если в католите присутствуют соли щелочных металлов, их катионы первыми захватывают электроны и передают их мономеру, поскольку потенциалы восстановления этих металлов ниже, чем потенциалы восстановления мономеров. В большинстве изученных процессов «живущей» электрохимической анионной полимеризации использовали соли щелочных металлов [55—60]. Термин «живущая полимеризация» означает, что активные карбанионные цепи существуют и после завершения полимеризации [20]. Растущую цепь живущего полимера значительно удобнее регулировать в случае ЭХП, чем при химической полимеризации. Концентрацию карбанионов можно контролировать простым изменением плотности тока и его направления [57]. Следовательно, можно регулировать и молекулярные массы полимеров

[61]. Была исследована непрерывная катодная полимеризация бутадиена с помощью пульсирующего электролиза, во время которого проводили электрохимическое титрование [62]. Инициирование полимеризации и обрыв цепей осуществляли электрохимически, тогда как стадия роста цепей происходила в отсутствие тока. При этом обеспечивался точный контроль распределения молекулярной массы. Методом ЭХП можно получить также поперечносшитые объемные живущие полимеры, например, из соединения (18) [12, 63].

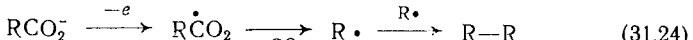


(18)

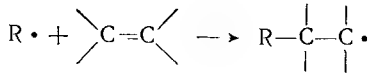
Соединение (18) содержит более одной восстанавливающейся группы. Интересно отметить, что живущая полимеризация этого соединения происходит в ДМФА на фоне Bu_4NI в атмосфере инертного газа. Полярографические исследования этого мономера показали, что перенос электрона на молекулу олигомера — многостадийный процесс, характеризующийся тремя диффузионными волнами. Каждая из электрохимически активных групп в соединении восстанавливается на катоде независимо от других. Однако полимеризация не инициируется восстановлением фталатной группы в олигомере.

Анодная полимеризация. Подобно катодной полимеризации анодная полимеризация также инициируется свободными радикалами или катионными частицами, образующимися при окислении мономеров на аноде или при окислении анионов электролита фона. Примерами таких процессов является ЭХП различных виниловых мономеров.

Анодная радикальная полимеризация. Большая часть известных процессов радикальной полимеризации основана на генерировании радикальных частиц из карбоксилата электролита фона; к таким процессам относится и синтез Кольбе, где свободные радикалы образуются при анодном окислении карбоксилат-ионов [64—74]. Считают, что реакция включает несколько стадий (уравнения 31.24, 31.25). Рост полимера может происходить на поверхности электрода или в объеме раствора. При низких плотностях тока обычно образуются олефины, парафины и кислород в результате реакций первого порядка по $RCO_2\cdot$ или $R\cdot$, в то время как продукты сочетания и CO_2 появляются при более высоких плотностях тока. Тот же процесс происходит и в неводных средах [66, 73—76].



(31.24)

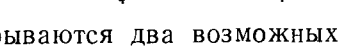


(31.25)

Образование радикальных частиц из HSO_4^- при электролизе водного раствора серной кислоты вызывает полимеризацию метилметакрилата [77], продолжающуюся даже после прекращения электролиза. Это происходит вследствие поглощения свободных радикалов молекулами полимера. Нитрат-ион также окисляется на аноде до нитрат-радикалов, инициирующих полимеризацию акрилонитрила [78] и акриламида [79]. Поперечносшитый, нерастворимый в воде гель образуется при электролизе на Pt-аноде водного раствора акриламида, содержащего $NaNO_3$ или Et_4NNO_3. В процессе полимеризации раствор превращается в стекловидное вещество, которое образует в анодном пространстве сплошной твердый нерастворимый блок [79]. Катионы, генерируемые при анодном растворении переходных металлов, также могут инициировать полимеризацию многих винильных мономеров. Такое инициирование при использовании Ni-, Co-, Mn- или Cr-анодов описано в работе [80]. Полимеризация происходит в этиленгликоле при низкой температуре. Считают, что полученный таким образом полимер содержит химически связанный металл.

Анодная катионная полимеризация. Анодная катионная полимеризация лишь недавно привлекла внимание исследователей. Процессы катионной ЭХП, по-видимому, обычно инициируются частицами, генерируемыми *in situ* при разряде анионов фонового электролита на аноде. Для этого типа полимеризации характерны: высокий выход по току (число моль полимеризующегося мономера на 1 F); продолжение полимеризации после выключения тока, иногда даже через несколько дней; уменьшение pH анолита в процессе электролиза; поддержание необходимой скорости полимеризации путем реверса полярности; часто наблюдаемое окрашивание раствора вблизи анода; обычно проявляющееся существенное сходство с обычной катионной полимеризацией.

Впервые была осуществлена [5] катионная ЭХП в неводном растворе тетрабутиламмониевых солей. Ряд мономеров, таких как стирол, винилизобутиловый эфир и *N*-винилкарбазол, полимеризовались исключительно в анодном пространстве. Очень высокий выход по току был получен в случае стирола. Полимеризация продолжалась после выключения тока. Изучена [81] кинетика катионной ЭХП стирола в растворе перхлората тетрабутиламмония и других солей в дихлорметане во время электролиза при постоянном токе. Анодный процесс может включать анодное окисление ClO_4^- [5, 82, 83] (уравнение 31.26).



(31.26)

При этом открываются два возможных способа инициирования: либо прямой обмен электроном между анодом и мономером, либо между перхлорат-радикалом и мономером, в результате которого образуется катион-радикал $M^{+\cdot}$. Перхлорат-

радикал может также отрывать радикал H· из среды; образующаяся при этом $HClO_4$ при взаимодействии с мономером M даст ион карбения HM+ и противоион ClO_4^-. На образование $M^{+\cdot}$ указывает появление зеленоватого окрашивания раствора вблизи нижней части поверхности анода; аналогичное окрашивание раствора наблюдается и при химическом генерировании катион-радикала [81]. Выход полимера растет с увеличением количества пропущенного электричества и уменьшается при изменении полярности. Образование $HClO_4$ наблюдали при электролизе стирола в пропиленкарбонате, содержащем $LiClO_4$. Анолит окрашивался в желтый цвет; при этом происходила катионная полимеризация мономера [84, 85]. Присутствие $HClO_4$ в анолите установлено спектрофотометрически, а ее количество, определенное титрованием, почти эквивалентно количеству израсходованного электричества. Образование $HClO_4$ наблюдали также и в других системах [86]. Молекулярные массы полимеров, полученных в растворе $HClO_4$ — пропиленкарбонат, сравнимы с молекулярными массами полимеров, полученных электролизом раствора $LiClO_4$ — пропиленкарбонат. По-видимому, рост цепи происходит по катионному механизму, который включает равновесие между свободными ионами и соответствующими ионными парами (уравнение 31.27). Это равновесие сдвигается при изменении диэлектрической постоянной среды и концентрации ClO_4^-.

$$\sim P^+ \, ClO_4^- \rightleftarrows \sim P^+ + ClO_4^- \qquad (31.27)$$

Помимо хлорной кислоты подобным способом образуются другие протонные кислоты, а также кислоты Льюиса, если используют подходящие электролиты и электродные субстраты. Таким путем можно контролировать скорости катионной полимеризации, инициируемой этими веществами, концентрация которых зависит от количества электричества. Так, ионы BF_4^- в сульфолане окисляются на аноде с образованием соответствующих радикалов, которые реагируют с растворителем, генерируя HF и BF_3 [87]. Эти соединения вместе со следами воды, находящимися в системе, вызывают катионную полимеризацию стирола. При электролизе раствора стирола в нитробензоле, содержащем Et_4NSbCl_6, в анодном пространстве образуется полистирол [88]. В процессе электролиза анолит подкисляется и по мере протекания электролиза его кислотность увеличивается. Подобно анионам ClO_4^- и BF_4^-, $SbCl_6^-$ на аноде также окисляется, что приводит к образованию радикала гексахлорантимоната $\cdot SbCl_6$, который в результате отрыва водорода из среды дает протонную кислоту $HSbCl_6$. Эта кислота, определяемая спектрофотометрически в анолите [89], инициирует катионную полимеризацию стирола. Индол также анодно полимеризуется в неводных растворах солей гексахлорантимоната и перхлората [90, 91]. Первоначально прозрачный раствор в процессе электролиза желтеет, вблизи анода постепенно становясь красным,

и, наконец, темно-красным, в то время как католит остается бесцветным [90]. Изменение направления тока приводит к осветлению анолита. Скорость полимеризации и молекулярная масса полимеров, полученных в присутствии соли гексахлорантимоната, выше, чем в случае соли перхлората. Механизм ЭХП индола совершенно аналогичен механизму химической полимеризации мономера, инициируемой гексахлорантимонатом тропилия и перхлоратом ксантилия [92].

Наиболее интересна катионная ЭХП виниловых эфиров [5, 93—99] в присутствии различных фоновых электролитов (перхлораты, тетрафторбораты или иодиды). В нитробензоле ЭХП винилизобутилового эфира протекает быстро и явно экзотермично [5]. Полимеризация этого эфира в дихлорэтилене, содержащем Bu_4NBF_4 или другие четвертичные аммониевые соли, индуцируется и регулируется последовательными импульсами тока (0,1—1 мА) в течение коротких периодов времени (доли минуты) [93]. Скорость полимеризации можно регулировать в заметной степени. Кинетический анализ этой реакции показал, что полимеризация протекает как реакция первого порядка относительно мономера с конверсией до 90 %. При пропускании тока образуются активные частицы из солей HF и BF_3 или происходит активация самого мономера, полимеризация которого может продолжаться даже без дальнейшего пропускания тока через реакционную смесь. ЭХП винилизобутилового эфира с солью перхлората происходит совершенно иначе, чем с солью тетрафторбората. $NaPh_4B$ имеет низкий потенциал окисления, что предотвращает прямое окисление мономера [94]. Таким образом, продукт окисления Ph_4B^- инициирует полимеризацию. Кривая зависимости конверсии полимера от количества пропущенного электричества имеет слабо выраженную сигмообразную форму. При использовании иодида (или триодида) тетраалкиламмония в дихлорэтилене иод выделяется на аноде, что подтверждено спектрофотометрически. Генерируемый таким способом иод реагирует с винилизобутиловым эфиром [98, 99], вызывая катионную полимеризацию мономера. Полимеризация в присутствии таких фоновых электролитов, благодаря наличию анионов I^- и I_3^-, похожа на полимеризацию, катализируемую иодом, в которой рост цепи, вероятно, вызывают катионные частицы, а противоионами являются I^- и I_3^-.

До сих пор говорилось о катионной ЭХП виниловых мономеров, инициируемой непрямым способом. Однако известны немногочисленные примеры прямого электрохимического инициирования катионной полимеризации. На полярограммах *N*-винилкарбазола, индола, стирола и других ненасыщенных соединений имеются волны окисления в ацетонитриле, содержащем Et_4NClO_4; анодные потенциалы окисления некоторых мономеров в этих условиях при 25 °C (отн. Ag/AgCl), а также параметр *e* уравнения Алфри — Прайса, характеризующий поляризацию мо-

лекулы мономера, приведены ниже:

	E, В	e
N-Винилкарбазол	1,16	−1,4
n-Метоксистирол	1,60—1,80	−1,11
N-Винилпирролидон	1,67	−1,14
Индол	1,73—1,76	−1,03
n-Метилстирол	1,80—1,89	−0,98
Стирол	1,99—2,05	−0,80
α-Метилстирол	2,00	−1,27
n-Хлорстирол	2,02—2,06	−0,33
Виниливобутиловый эфир	2,07—2,11	−1,77
Фенилацетилен	2,12—2,30	−0,66
2-Винилпиридин	2,72—2,80	−0,50
4-Винилпиридин	—	−0,20
Акрилонитрил	—	+1,20
Метилметакрилат	—	+0,40
Винилацетат	—	−0,22

В этих случаях считают, что перенос электрода происходит преимущественно с мономера на анод, в результате чего образуется ион карбения, который вызывает катионную полимеризацию. Как и в случае катодной полимеризации, наиболее эффективный путь к достижению прямого инициирования при переносе электрона — это регулирование потенциала рабочих электродов во избежание разложения электролита и (или) растворителя. Доказано [101], что при ЭХП стирола в условиях электролиза при контролируемом потенциале на фоне тетрафторбората в ацетонитриле стадия инициирования протекает как прямое окисление мономера с последующим образованием катион-радикала или дикатиона. Анодные пики стирола и α-метилстирола наблюдаются при потенциале около +1,8 В (отн. Ag/AgCl), в то время BF_4^- окисляется в области +2,5 — +3,0 В. Поэтому в условиях электролиза при постоянном потенциале в этой системе происходит преимущественное окисление мономера на аноде. При ЭХП индола в растворе перхлората тетрабутиламмония в дихлорэтане также происходит анодное окисление мономера [90].

Сополимеризация. Сополимеризация может протекать в анодном или катодном пространствах, а иногда одновременно в обоих пространствах. Электрохимическими методами можно получать ионы (или радикалы) мономеров с различным сродством к электрону, обеспечивая таким образом хороший контроль за сшивкой сополимеров. Методами ЭХП можно получать сополимеры, отличающиеся от сополимеров, образующихся в результате химического или фотохимического инициирования. Эти различия связаны с конфигурацией цепи (линейная, разветвленная или пространственно затрудненная структура), а также с составом сополимеров. Можно регулировать также среднюю длину полимерной цепи и состав сополимера путем изменения потенциала электрода в такой области, в которой происходит перенос электрона в системе. Однако такие возможности до сих пор не были использованы.

Показано [102], что мономеры, каждый из которых способен подвергаться анионной полимеризации, будут образовывать сополимеры только в том случае, если потенциалы их полярографического восстановления различаются не более чем на 0,2 В. Обнаружено [103], что поверхность электрода оказывает заметное влияние на состав сополимеров стирола и метилметакрилата, образующихся на катоде в растворе Bu_4BF_4 в ДМФА, при использовании различных электродов: Hg, Pt, Cu, Ni, Ag и C. Реализуются два типа анионной сополимеризации: в объеме католита или на электродах (кроме Hg). Во втором случае образуется полимер, обогащенный стиролом, поскольку на таких электродах происходит преимущественная адсорбция молекул стирола, что установлено путем измерения емкости двойного электрического слоя. На поверхности ртутного электрода стирол не адсорбируется и, следовательно, сополимер с высоким содержанием стирола получить нельзя. Обогащенный стиролом сополимер образуется также на Pt-катоде, если в качестве растворителя используют *N*-метилпирролидон, так как этот растворитель десорбирует мономер с поверхности электрода. Природа растворителя и фонового электролита [104], а также электродный потенциал [105] оказывает сильное влияние на состав сополимера. В ТГФ происходит только катодная анионная сополимеризация стирола и метилметакрилата, в то время как в дихлорэтане протекает исключительно анодно инициируемая сополимеризация. Четвертичные аммониевые соли, такие как тетрафенилборат и бромид тетрабутиламмония, ингибируют катионный рост цепи, но не анионную сополимеризацию. Рост катодного потенциала сопровождается увеличением содержания стирола в сополимере.

Эквимольный комплекс с переносом заряда образуется при взаимодействии электронодонорного и электроноакцепторного мономеров [106]. Такие галогениды металлов, как $ZnCl_2$ или $ZnBr_2$, которые служат акцепторами электронов, способствуют комплексообразованию, что благоприятствует образованию чередующегося сополимера. Фунт и соавт. [107—110], а также Филлипс и соавт. [111—114] применили концепцию донорно-акцепторного взаимодействия к электрохимической полимеризации. Соль цинка образует комплекс с мономерами, а также служит фоновым электролитом. Образующийся комплекс может диффундировать к аноду или катоду и подвергаться ЭХП. Природа электродного процесса до сих пор точно неизвестна. При химической полимеризации необходимо обеспечить энергию активации. Для получения необходимой скорости процесса нужна высокая температура, однако такая температура вызывает термическую диссоциацию комплекса, что приводит к уменьшению концентрации реагирующих частиц. При ЭХП нужную скорость можно поддерживать в основном путем регулирования тока без изменения температуры реакции.

Примером донорно-акцепторной электрохимической сополи-

меризации является сополимеризация стирола с акрилонитрилом в присутствии $ZnBr_2$ без растворителя [107]. Очень важно, чтобы из реакционной смеси был удален кислород. Сополимер образуется в бездиафрагменном электролизере. Выход сополимера зависит от природы металла электрода. Сополимер с высокой молекулярной массой ($\approx 10^6$) образуется на Al-электродах. С помощью элементного анализа и данных спектроскопии ЯМР установлено образование чередующегося сополимера (1 : 1), получаемого исключительно на катоде. Стирол сополимеризуется также с диэтилфумаратом в присутствии $ZnBr_2$ в метаноле, процесс протекает через образование донорно-акцепторного комплекса и электроинициирование [111]. Отмечено, что состав сополимера не зависит от степени конверсии, скорости электроинициирования и соотношения исходных мономеров, но существенно зависит от силы тока, что свидетельствует о влиянии процессов полимеризации, конкурирующих с сополимеризацией.

Полимеризация в растворе, предварительно подвергнутом электролизу. В некоторых системах инициирование полимеризации происходит при добавлении мономера в подвергнутый электролизу раствор соли в растворителе. Так, например, проводили [115] анионную полимеризацию виниловых мономеров, добавляемых к семихинонам, генерируемым на катоде. Поскольку семихиноны ингибируют радикальную полимеризацию, в системе происходит только анионная полимеризация. Когда электролиз хинонов проводят в растворе хлорида лития или иодида тетрабутиламмония в ДМФА на ртутном катоде, католит окрашивается в красный или пурпурно-красный цвет из-за присутствия семихинонов. Образование свободных радикалов из молекул хинона доказано методом спектроскопии ЭПР. При добавлении в окрашенный раствор мономеров, например стирола, акрилонитрила и метилметакрилата, были получены полимеры.

Электрохимические генерированные анион-радикалы нитробензола в апротонной среде были использованы как инициаторы полимеризации акрилонитрила и винилметилкетона [116, 117]. Однако эти анион-радикалы не инициируют полимеризацию стирола и метилметакрилата.

Катион-радикалы 9,10-дифенилантрацена, генерируемые на аноде [118], инициируют полимеризацию стирола и бензилвинилового эфира. Пропиленоксид также полимеризуется под действием радикалов *п*-нитроанилина, полученных электрохимически [119]. Электрохимически генерируемые анион-радикалы антрахинона инициируют полимеризацию стирола [120].

31.2.2. Реакции полимеризации с раскрытием кольца

Подобно винильной полимеризации, полимеризация с раскрытием кольца обычно протекает через ионные промежуточные частицы. Поскольку полимеризация с раскрытием кольца требует меньшего расхода тока на молекулу полимера, чем поли-

конденсация (см. разд. 31.2.3), и поскольку эти полимеры сильно отличаются от полимеров, полученных аддитивной полимеризацией ненасыщенных соединений, представляет интерес применение ЭХП этого типа к известным циклическим мономерам: капролактаму, бутиролактамам, этилен- и пропиленоксидам, триоксану, тетрагидрофурану, этилениминам, галогенпроизводным пропио- и бутиролактонов и оксазолам. Подобно ЭХП виниловых мономеров, в этом случае может происходить как катодная, так и анодная полимеризация.

Полимеризация расплавленного капролактама, содержащего бензоат натрия в качестве электролита и ацетилкапролактам (изоцианат) в качестве инициатора, включает ряд стадий [122, 123] (уравнения 31.28—31.31).

$$\underline{CO(CH_2)_5NH} \xrightarrow{+e} \underline{CO(CH_2)_5N^-} + {}^1/_2H_2 \qquad (31.28)$$

$$\underline{CO(CH_2)_5N^-} + \underline{CO(CH_2)_5NCOR} \longrightarrow \underline{CO(CH_2)_5N}\text{—}\underline{CO(CH_2)_5\bar{N}COR} \qquad (31.29)$$

$$\underline{CO(CH_2)_5N}\text{—}\underline{CO(CH_2)_5\bar{N}COR} + \underline{CO(CH_2)_5NH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underline{CO(CH_2)_5N}\text{—}CO(CH_2)_5NHCOR + \underline{CO(CH_2)_5N^-} \longrightarrow$$

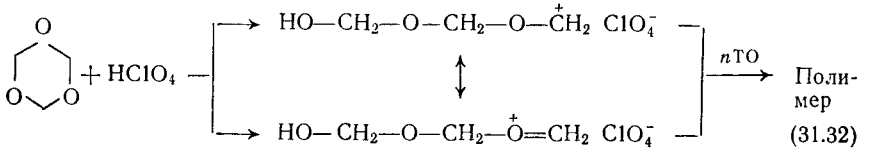
$$\longrightarrow \underline{CO(CH_2)_5N}\text{—}CO(CH_2)_5\bar{N}\text{—}CO(CH_2)_5NHCOR \qquad (31.30)$$

$$\underline{CO(CH_2)_5N}\text{—}CO(CH_2)_5\bar{N}\text{—}CO(CH_2)_5NHCOR + \underline{CO(CH_2)_5NH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underline{CO(CH_2)_5N}\text{—}CO(CH_2)_5NH\text{—}CO(CH_2)_5NHCOR \text{ и т. д.} \qquad (31.31)$$

Подробно исследована ЭХП 1,3,5-триоксана (ТО) с использованием различных четвертичных аммониевых солей с анионами ClO_4^-, BF_4^- и $SbCl_6^-$ в качестве электролитов фона [124—130]. Полимеризация может протекать в высокополярных растворителях [124, 125, 128—130], в расплавах [126] и в инертных растворителях (*н*-гексан и *н*-гептан) [127]. Инициирование происходит под действием реакционноспособных интермедиатов, генерируемых *in situ* при электролизе. Если реакцию проводят в ацетонитриле, содержащем Bu_4NClO_4, образуется только олигомерный полиоксиметилен с низким выходом по току [124]. Замена растворителя (бензонитрилом или нитробензолом) приводит к увеличению молекулярной массы и выхода полимерного продукта [125, 129]. ЭХП расплавленного 1,3,5-триоксана — высоко экзотермичная и быстрая реакция, протекающая с высокой конверсией. В результате образуется нерастворимый полимер, обладающий высокой механической прочностью [126]. Осуществлена анодная полимеризация 1,3,5-триоксана, диспергированного в *н*-гексане и *н*-гептане [127]. В этих условиях

образование полимера происходит без заметного индукционного периода, но зависит от соотношения растворителя и мономера. Молекулярная масса полимеров зависит от конверсии полимера, плотности тока и концентрации растворителя. Инициатором полимеризации (уравнение 31.32) является $HClO_4$, образующаяся при электролизе в присутствии соли перхлората.



(31.32)

При использовании бората инициатором является BF_3 или HF. В инициировании ЭХП путем прямого анодного окисления 1,3,5-триоксана можно быть уверенным только в случае электролиза при контролируемом потенциале.

ЭХП 1,3,5-триоксана проводили также в растворе Et_4NSbCl_6 в дихлорэтилене [130]. Скорость полимеризации увеличивалась с ростом силы тока и концентрацией мономера. Полимеризацию инициирует $HSbCl_6$, образующаяся во время электролиза. В качестве анодов были испытаны Al, Fe, Sn, Hg и Pb, причем на Al, Sn и Pb получены плохие результаты. При электролизе раствора 1,3,5-триоксана в этилендихлориде, содержащем Et_4NCl, на Pt-аноде полимеризация не происходит, в то время как при использовании железного анода анолит желтеет, и на поверхности анода образуется некоторое количество полимера. Об образовании полимеров в следовых количествах можно судить по помутнению раствора при использовании Al- и Sn-анодов. Это обусловлено взаимодействием анодного металла с атомарным хлором, образующимся при разряде анионов Cl^-. Образующиеся хлориды металлов обычно являются инициаторами катионной полимеризации.

1,3-Диоксолан [131, 132] и тетрагидрофуран [133—136] также анодно полимеризуется. ЭХП тетрагидрофурана с образованием «живущего» катиона описана в работе [54, с. 328].

31.2.3. Поликонденсация

Известно, что ряд практически важных полимеров получен путем поликонденсации бифункциональных и многофункциональных мономерных соединений, таких как дикарбоновые кислоты, дигидроксисоединения, диамины, дигалогениды и др. [137]. Во всех этих случаях некоторая часть реагирующих мономеров распадается и удаляется из полимеризующейся системы в виде воды, CO_2 или других небольших молекул. Остатки мономеров в полимерах могут быть связаны сложноэфирными, простыми эфирными или метиленовыми группами. Поликонденсацию можно также осуществить электрохимическими методами.

Реакции электрохимической поликонденсации требуют переноса одного электрона на каждую молекулу мономера, а не на молекулу полимера, как в случае реакций присоединения с участием винильных мономеров. Однако, как и в последнем случае, электроны могут переходить либо непосредственно на частицы, образующие полимер, или удаляться с них, либо же передаваться непрямым путем через реакционноспособные интермедиаты с последующим образованием связи между окисленными или восстановленными частицами или непрореагировавшим мономером. Ниже рассмотрено образование полимеров на аноде при синтезе Кольбе с участием дикарбоксилатов [138—141] (уравнения 31.33—31.35). Побочной реакцией является реакция циклизации бирадикалов •R•. Эффективность процесса зависит главным образом от природы R.

$$^-O_2C—R—CO_2^- \xrightarrow[-CO_2]{-e} {}^-O_2C—R\bullet \xrightarrow[-CO_2]{-e} \bullet R\bullet \qquad (31.33)$$

$$2\,{}^-O_2C—R\bullet \longrightarrow {}^-O_2C—R—R—CO_2^- \xrightarrow[-CO_2]{-e} {}^-O_2C—R—R\bullet \qquad (31.34)$$

$$n\bullet R\bullet \longrightarrow \overline{\lfloor\!—R_n—\rfloor} \text{ (побочная реакция циклизации)} \qquad (31.35)$$

Этот процесс конденсации отличается от обычной конденсации, где для образования высокомолекулярного полимера не требуется высокой общей конверсии мономера. Это обусловлено отсутствием равновесия между полимерами и мономерами, так как реакция Кольбе необратима. Более того, поскольку диффузия продуктов сочетания от электрода тем медленнее, чем больше их молекулярная масса, каждый полимер имеет тенденцию к увеличению длины цепи на несколько единиц, прежде чем он будет вытеснен другими меньшими молекулами в результате ламинарной диффузии через слой вблизи поверхности электрода. Вследствие этого молекулярно-массовое распределение электрохимически конденсированных полимеров шире, чем при гомогенной химической конденсационной полимеризации. Для полного протекания полимеризации необходим длительный электролиз.

Более ранее исследования рассмотрены в обзорах [10, 141]. При восстановлении пиридина на графитовом, Cu-, Pt- и Hg-катодах в присутствии $AlCl_3$ был получен черный осадок неизвестного состава, который после гидролиза и окисления на воздухе образует сополимер ненасыщенных полиаминов и полиамидов [142]. При окислении *n*-ксилола на Pt-аноде в растворе Bu_4NBF_4 в дихлорметане образуется неизвестный полимер [143], а при восстановлении на Hg-катоде *n*-фенилендиметилен-бис(диметилсульфонийхлорида) в H_2O [144] и *n*-дибромметилбензола в растворе Et_4NBr в ДМФА [145] образуется поли-*n*-ксилол. Окисление фенола на Ti-, Fe-, Ni-, Cu-, Cd-, Sn- и Pt-анодах в водном растворе NaOH дает красноватый поли(фениленоксид) [146]. Термостойкие полимеры были получены на

Pt-аноде из таких мономеров, как бензол, бифенил, ферроцен, ксилолы и мезитилен, при электролизе в жидком тройном комплексе $R \cdot HX \cdot 2AlX_3$ (где R — ароматические соединения C_6—C_{20}, основность которых не ниже основности мономера, X — Cl или Br) [147—149]. Полимеры с низкой молекулярной массой образуются при электролизе бензола, толуола и пиридина на электродах из тонкоизмельченных Ti, Fe, Ni, Cu и латуни [150].

При окислении аммониевых солей адипиновой, азелаиновой, себациновой и гексадекандикарбоновой-1,16 кислот в метаноле получены полимеры с различной молекулярной массой, содержащие сложноэфирные связи. Низшие двухосновные кислоты не дают полимеров [140]. При электровосстановлении ди(4-ацетилфенил)этана на Hg-катоде в растворе ацетата калия в этаноле в результате восстановления карбонильных групп образуются полипинаконы с высокими выходами [141]. Хотя полярографический анализ показал практически полное превращение в пинаконы, низкие значения вязкости продукта (0,03—0,066) свидетельствуют о наличии главным образом олигомеров.

Электрополиконденсацией аминофталевой кислоты [151] и ее производных [152], содержащих амино- и карбоксигруппы в одной молекуле, получены полиимиды, которые обычно образуются при конденсации диамина с диангидридом. 4-Аминофталевая кислота превращается электрохимически почти количественно в полимер с низкой молекулярной массой; процесс идет в диметилацетамиде. Реакция завершается за короткое время, за которое при низкой плотности тока был получен полимер с максимальной молекулярной массой. Показано, что при длительном времени реакции и высоких плотностях тока происходит аномальное уменьшение молекулярной массы. Термогравиметрические данные свидетельствуют о большей термостойкости данного полимера по сравнению с полиамид-имидными полимерами (400 °C). Некоторые производные аминофталевой кислоты [152] также полимеризуются с образованием низкомолекулярных полимеров. При полимеризации в этаноле на аноде образуется толстое покрытие, в то время как в диметилацетамиде получено лишь очень тонкое покрытие, что обусловлено его растворимостью. Сообщалось также [153] об электроконденсации *N,N'*-(4,4'-сульфонилдифенилен)дималеинимида в присутствии дибромида цинка в толуоле; при этом получен полимер, содержащий звенья циклобутана. Электрохимически инициируемое образование сложных полиэфиров из фталевого ангидрида и эпоксипропана протекает в ДМФА при 25 °C на угольном катоде в присутствии LiCl [154]. Возможно, что этерификация инициируется образующимся анион-радикалом фталевого ангидрида, который реагирует с эпоксидом, давая сложный полиэфир. Сообщается также об электрохимическом образовании полиэфиров дикарбоновых кислот или их производных с этиленгликолем [155].

31.2.4. Стереорегулярная полимеризация

Как было отмечено ранее (см. разд. 31.1.2), введение мономеров в полимерную цепь возможно, если электрохимически генерированный инициатор находится в адсорбированном состоянии, а стадия развития цепи ограничена электродной поверхностью. В этих условиях различные электродные материалы, особенно из переходных металлов, могут оказывать значительное влияние на стереорегулярность полимеров. В благоприятных случаях, изменяя поверхностную концентрацию инициатора путем регулирования плотности тока, можно получить полимеры определенного типа тактичности. Можно получить *in situ* на электроде стереоспецифический катализатор, который способен инициировать стереоспецифическую полимеризацию мономеров. Однако подобный способ полимеризации описан [12, 156] лишь в случае фенилизоцианата, который полимеризуется стереоспецифически на Ni-катоде в растворе Bu_4NI в ДМФА. Предполагают, что прямое катодное восстановление изоцианатной группы мономера инициирует полимеризацию (уравнение 31.36). Электрохимическое образование прозрачного поли(фенилизоцианата), строение которого установлено методом рентгеноскопии, свидетельствует о том, что поверхность электрода является не только инициирующим агентом, а ориентирует молекулы мономера в стадии развития цепи, т. е. поверхность электрода в процессе роста ведет себя как стереоспецифический катализатор.

$$n\mathrm{PhNCO} \xrightarrow{+e} \left[\begin{array}{c} \mathrm{Ph} \quad \mathrm{O} \\ | \quad\quad | \\ -\mathrm{N}-\mathrm{C}- \end{array} \right]_n \qquad (31.36)$$

При изменении силы тока меняется микроструктура полиизопрена. Процесс ведут на Pt-катоде в растворе тетрафенилбората натрия в ТГФ [157]. На основании этих результатов можно заключить, что тип тактичности полимеров также будет изменяться.

31.3. Электродные процессы

На основании материалов, изложенных в предыдущем разделе, можно придти к выводу, что электродные процессы оказывают существенное влияние на процесс полимеризации, а также на структуру и характеристики образующегося полимера. В этом разделе обсуждается влияние термодинамики процессов и их кинетических параметров.

31.3.1. Электродные потенциалы и перенапряжение

В сложных системах, возникающих при электрохимической полимеризации, некоторые составляющие системы могут проявлять электрохимическую активность. Их поведение зависит от потенциала электрода и перенапряжения при используемой

плотности тока. Доминирующая электродная реакция протекает с участием частиц, требующих для своего образования самого низкого общего перенапряжения. Благодаря различию физических и химических свойств составных частей электрохимической системы индивидуальное перенапряжение каждой реакции изменяется по-разному с изменением плотности тока. Правильным подбором условий эксперимента и химического состава системы можно добиться протекания нужной реакции.

Связь диффузионного перенапряжения с током зависит от природы конкретного электродного процесса. Рассмотрим случай восстановления с последующей димеризацией восстановленных частиц (уравнение 31.37; M — винильный мономер, $R^{-\bullet}$ — его анион-радикал и C^{2-} — димерный дианион).

$$2M + 2e \rightleftarrows 2R^{-\bullet} \xrightarrow{k} C^{2-} \qquad (31.37)$$

Потенциал полуволны этого процесса на вращающемся дисковом (плоском) электроде в случае очень медленной и потому пренебрежимо малой димеризации дается выражением (31.38) [159, 160].

$$E_{1/2} = E^\circ + (RT/F) \ln [D_R \delta_M f_M / (D_M \delta_R f_R)] \qquad (31.38)$$

где $D_{R(M)}$ — коэффициенты диффузии; $\delta_{R(M)}$ — толщина диффузионного слоя, равная $1{,}62D^{1/3}\mu^{1/8}\omega^{1/2}$; $f_{R(M)}$ — коэффициенты активности; μ — кинематическая вязкость; ω — угловая скорость.

В случае более быстрой димеризации R, когда концентрация вблизи электрода быстро снижается вследствие протекания этой реакции, $E_{1/2}$ можно выразить уравнением (31.39). Уравнение (31.39) объединяет кинетический и диффузионный вклады перенапряжения и указывает на то, что потенциал электрода зависит от относительных скоростей диффузионной и химической реакций, связанных со стадией переноса электрона.

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{2RT}{3F} \ln \frac{D_R}{D_M} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\mu^{1/8} k^{1/4} (c_M^b)^{1/3}}{0{,}91 \omega^{1/4} D_R^{1/9}} \qquad (31.39)$$

где $c_M^в$ — объемная концентрация мономера.

Перенапряжение реакции может сильно изменяться (особенно при фазовых переходах) в зависимости от природы поверхности электрода, материала электрода и участвующих химических частиц.

Помимо электродных реакций и типа инициирования поведение данной электрохимически полимеризующейся системы зависит от влияния составных частей системы и условий проведения ЭХП на реакции роста полимера и обрыва цепи. Например, инициируемая на катоде анионная электрохимическая полимеризация стирола в диметилформамиде дает более воспроизводимые результаты и идет быстрее, если в качестве электролита

употребляют калиевые соли, а не соли других щелочных и щелочноземельных металлов [161]. Литиевые соли менее эффективны, несмотря на то что они позволяют достичь более отрицательных потенциалов, чем другие соли. Очевидно, непригодность ионов Li^+ является результатом их тенденции образовывать менее реакционноспособные ионные пары с концами растущего полимера. Такие эффекты ограничивают возможность полярографии для предсказания поведения электрохимически полимеризующихся систем.

Очевидно, что электродный потенциал непосредственно влияет на термодинамические параметры реакции полимеризации. Рассмотрим случай предельной температуры полимеризации T_c, т. е. температуры, при которой стадия полимеризации находится в равновесии со стадией деполимеризации, т. е. когда скорость присоединения мономера к полимеру равна скорости обратного процесса. Это состояние аналогично равновесию жидкость — пар, поэтому к реакциям конденсации и присоединения применимы одни и те же соотношения. Величину T_c выражают уравнением (31.40).

$$T_c = \Delta H_п / \Delta S_п \qquad (31.40)$$

где $\Delta H_п$ и $\Delta S_п$ — изменение энтальпии и энтропии в процессе роста полимера.

Следует подчеркнуть, что T_c определяется только стадией роста полимера и на нее не влияет предшествующая (инициирование) и последующая (обрыв цепи) стадии. В данной полимеризующейся системе на T_c могут влиять концентрация реагирующих веществ, давление, электрическое поле, адсорбция на твердой или жидкой поверхности и природа стадии роста полимера.

Для процесса электрохимической полимеризации характерно, что напряженность электрохимического поля влияет на пространственную ориентацию, степень адсорбции и диссоциации, а также на степень поляризуемости реагентов и реакционной среды. Эти эффекты для неполяризующихся систем обсуждаются в работах [162, 163]. Очевидно, что предельная температура реакций электрохимической полимеризации зависит от потенциала электрода или плотности тока, особенно для реакций, в которых рост полимера протекает преимущественно в поле двойного электрического слоя или на поверхности электрода. Эта зависимость еще не исследована экспериментально, и даже приблизительные расчеты данного эффекта затруднительны.

Если мономер более полярен или поляризуем, чем активный конец цепи, то при наложении электрохимического поля первый будет преимущественно ориентирован. Следовательно, изменение энтропии при присоединении мономера к активному концу полимера уменьшается, а T_c возрастает по мере увеличения напряженности электрического поля. Это можно предположить для полимеризации винильных мономеров, у которых больше π-электронов и резонансных возможностей, по сравнению с

соединениями, имеющими «живые» полимерные концевые группы, а также радикальной винильной полимеризации:

$$CH_2{=}CHCN \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}\overset{-}{C}HCN \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}C{=}\overset{-}{N}$$

$$\sim CH_2{-}\overset{-}{C}HCN \longleftrightarrow \sim CH_2{-}CH{=}C{=}\overset{-}{N}$$

$$CH_2{=}CHR \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}\dot{C}HR \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}\dot{R}$$

$$\sim CH_2{-}\dot{C}HR \longleftrightarrow \sim CH_2{-}CH{=}\dot{R}$$

Возрастание скорости полимеризации и молекулярной массы полимера при наложении электрического поля в случае полимеризации винильных мономеров подтверждает [14] сказанное выше, хотя к этому заключению нужно относиться с осторожностью, так как оно сделано на основании кинетических данных, в то время как T_c — термодинамический параметр.

31.3.2. Переходные процессы при ЭХП

При электрохимической полимеризации проходящий через электроды ток выполняет роль реагента, поступление которого в реакционную смесь можно легко регулировать во времени и пространстве. Особенно привлекает возможность изменения условий полимеризации, влияющих на молекулярную массу полимера, при использовании переменного тока [164, 165]. Чтобы продемонстрировать такую возможность, рассмотрим случай «живущей» полимерной системы (т. е. системы без химического обрыва цепи), где полимеризация контролируется электрохимическим инициированием на одном электроде и обрывом цепи — на другом [166]. Реакции инициирования и обрыва цепи могут происходить как в результате прямого, так и непрямого переносов электрона на электрод. Реакция включает стадии активации, инициирования, роста и обрыва цепи (уравнения 31.41—31.45).

$$I_2 \xrightarrow[\substack{\text{катод;}\\ I'_{кат}}]{+2e} 2I^- \qquad (31.41)$$

$$I^- + M \xrightarrow{k_i} P_i^- \qquad (31.42)$$

$$P_n^- + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^- \qquad (31.43)$$

$n = 1, 2, 3$ и т. д.

$$P_n^- \xrightarrow[\substack{\text{анод;}\\ I'_{ан}}]{-e} \dot{P}_n \qquad (31.44)$$

$$\dot{P}_n + \dot{P}_m \xrightarrow{k_t} M_n + M_m \text{ или } M_{n+m} \qquad (31.45)$$

$m = 1, 2, 3$ и т. д.

Необходимо программирование катодного ($I_{кат}$) и анодного ($I_{ан}$) токов таким образом, чтобы кинетическая длина цепи v была постоянной:

$$v = R_p/R_i + 1 = \text{const} \qquad (31.46)$$

$$R_p = k_p[M][P^-] \qquad (31.47)$$

а для быстрого инициирования

$$R_i = k_i[M][I^-] = I'_{кат} \qquad (31.48)$$

Используя выражения (31.46—31.48), получаем уравнение (31.49), интегрирование которого при постоянном $I'_{кат}$ дает уравнение (31.50).

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p = vI'_{кат} \qquad (31.49)$$

$$[M] = [M]_0 - \nu\int_0^t I'_{кат}\,dt = [M]_0 - \nu I'_{кат}t \qquad (31.50)$$

Из уравнений (31.50) и (31.46)—(31.48) получаем уравнение (31.51) и затем уравнение (31.52).

$$[P^-] = \frac{R_p}{k_p[M]} = \frac{(\nu-1)I'_{кат}}{k_p\left([M]_0 - \nu I'_{кат}t\right)} \qquad (31.51)$$

$$\frac{d[P^-]}{dt} = I'_{кат} - I'_{ан} \qquad (31.52)$$

Способ контроля $I'_{ан}$ для поддержания постоянного значения ν можно получить, продифференцировав уравнение (31.51) и решив его совместно с уравнением (31.52):

$$I'_{ан} = I'_{кат} - \frac{\nu-1}{\nu k_p\left\{[M]_0/(\nu I'_{кат}) - t\right\}^2} \qquad (31.53)$$

Поскольку $I'_{ан} > 0$ во всех случаях, из уравнения (31.53) следует уравнение (31.54), из которого можно получить уравнения (31.55) и (31.56).

$$I'_{кат} > \frac{\nu-1}{\nu k_p\left\{[M]_0/(\nu I'_{кат}) - t\right\}^2} \qquad (31.54)$$

$$t < [M]_0/(\nu I'_{кат}) - \left[(\nu-1)/(\nu k_p I'_{кат})\right]^{1/2} \qquad (31.55)$$

$$I'_{кат} < k_p[M]_0^2/[\nu(\nu-1)] \equiv (I'_{кат})_{макс} \qquad (31.56)$$

Из уравнения (31.53) видно, что контролируемый ток $I'_{ан}$ снижается во времени, имея первоначальное значение:

$$I'_{ан}(0) = I'_{кат}\left[1 - \frac{\nu(\nu-1)}{k_p[M]_0^2}I_{кат}\right] = I'_{кат}\left[1 - \frac{I'_{кат}}{(I_{кат})_{макс}}\right] \qquad (31.57)$$

Для контроля инициирования и обрыва цепи реакции электрохимической полимеризации такого типа можно использовать квадратноволновые импульсы тока. Например, во время катодной части цикла поддерживают постоянный ток $I'_{кат}$, а амплитуда пульсирующего анодного тока должна изменяться во времени согласно уравнению (31.53). В то же время ту же среднюю молекулярную массу можно получить с помощью переменного тока, у которого катодный и анодный пики одинаковы, но различны длительности катодной и анодной поляризации.

*
* *

Электрохимическая полимеризация — молодая и интересная область науки. Множество всевозможных комбинаций элементарных стадий определяет различие механизмов электрохимической полимеризации, где часто возникают осложнения вследствие того, что одновременно или последовательно с основной реакцией могут протекать другие процессы. Они могут быть еще более запутанными из-за чисто физических явлений переноса через прилегающую к поверхности электрода жидкую фазу. Поэтому для успеха в исследовании реакций электрохимической полимеризации сначала необходимо изучить и проанализировать сравнительно простые системы. Таким путем можно подтвердить или отвергнуть протекание многих реакций, качественно рассмотренных в этом разделе.

Библиографический список

1. C. L. Wilson, E. Dineen, and T. C. Schwan, Trans. Electrochem. Soc., *96*, 226 (1949).
2. S. Goldschmidt and E. Stockel, Chem. Ber., *85*, 630 (1952).
3. J. Y. Yang, W. E. McEwen, and J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., *79*, 5833 (1957).
4. Томилов А. П., Фиошин М. Я.//Пластмассы. 1960. Т. 10. С. 2.
5. J. W. Breitenbach and Ch. Srna, Pure Appl. Chem., *4*, 245 (1962).
6. Томилов А. П., Фиошин М. Я.//Усп. хим. 1963. Т. 32. С. 60.
7. C. L. Wilson, in *Encyclopedia of Electrochemistry* (C. A. Hampel, ed.), Reinhnld, New York, 1964, pp. 963—964.
8. H. Z. Freidlander, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (H. F. Mark, N. G. Gaylord, and N. M. Bikales, eds.), Wiley-Interscience, New York, 1966, pp. 629—641.
9. B. L. Funt, Macromol. Rev., *1*, 35 (1967).
10. N. Yamazaki, Advan. Polym. Sci., *6*, 377 (1969).
11. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, and F. Sommer, ibid., *9*, 47 (1972).
12. Шаповал Г. С., Городыский А. В.//Усп. хим. 1973. Т. 42. С. 854.
13. R. V. Figini, H. Hostalka, K. Hurm, G. Lohr, and G. V. Schulz, Z. Phys. Chem., *45*, 269 (1965); H. Hostalka and G. V. Schulz, ibid., 286 (1965).
14. N. Ise, Advan. Polym. Sci., *6*, 347 (1969).
15. P. Giusti, Makromol. Chem., *175*, 1157 (1974); J. Polym. Sci., Symp., *50*, 133 (1975).
16. K. Higasi, A. Rembaum, and H. Baba, *Quantum Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1965.
17. G. C. Bond, Discuss. Faraday Soc., No. 41, 20 (1966).
18. E. T. Kaiser and L. Keran, eds., *Radical Ions*, Wiley-Interscience, New York, 1968.

19. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, and M. Szwarc, J. Phys. Chem., *69*, 608, 612 (1965).
20. M. Szwarc, *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*, Interscience, New York (1968).
21. M. M. Baizer, J. D. Anderson, J. H. Wagenknecht, M. R. Ort, and J. P. Petrovich, Electrochim. Acta, *12*, 1377 (1967); M. M. Baizer and J. D. Anderson, J. Org. Chem., *30*, 1351 (1965).
22. M. Szwarc, Z. Elektrochem., *67*, 763 (1963); M. Szwarc, in *Progress in Physical Organic Chemistry* (A. Streitweiser and R. W. Taft, eds.), Vol. 6, Wiley-Interscience, New York, 1968, pp. 323—438.
23. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., *73*, 628 (1951).
24. W. Kern and H. Quast, Makromol. Chem., *10*, 202 (1953).
25. Цветков Н. С.//Высокомолекул. соединения. 1961. Т. 3. С. 549.
26. Цветков Н. С., Глотова З.//Там же. 1963. Т. 5. С. 997.
27. Федорова А. И., Шелепин И. В., Моисеева Н. Б.//Докл. АН Узб. ССР. 1961. Т. 1. С. 138, 165.
28. Федорова А. И., Ди Годун, Шелепин И. В.//Ж. физ. хим. 1964. Т. 38. С. 1685.
29. Шелепин И. В., Федорова А. И.//Ж. физ. хим. 1964. Т. 38. С. 2676.
30. M. Albeck, M. Konigsbuch, and J. Kelis, J. Polym. Sci., Part A-1, *9*, 1375 (1971).
31. A. Schouten and G. Challa, J. Polym. Sci. (Polym. Chem. Ed.), *12*, 2145 (1974).
32. J. M. Kolthoff and L. L. Ferstandig, J. Polym. Sci., *6*, 563 (1951).
33. G. Pistoia, A. Ricci, and M. A. Voso, J. Appl. Polym. Sci., *20*, 2441 (1976).
34. Шелепин И. В., Федорова А. И.//Ж. физ. хим. 1964. Т. 38. С. 1452.
35. T. Skwarski and J. Krolak, Zegz. Nauk. Politech. Lodz. Wlok, *21*, 17 (1970).
36. S. Javanoic, D. Sepa, and M. V. Vazonovic, Makromol. Chem., *139*, 289 (1970).
37. T. Ohta, K. Ebina, and N. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. *44*, 1321 (1971).
38. S. N. Bhadani and J. Prasad, Makromol. Chem., *178*, 187 (1977).
39. N. Yamazaki, I. Tanaka, and S. Nakahama, J. Macromol. Sci., Part A, *2*, 1121 (1968).
40. J. D. Anderson, J. Polym. Sci., Part A-1, *6*, 3185 (1968).
41. M. M. Baizer, U. S. Pat. 3,245,889.
42. B. L. Funt and F. O. Williams, J. Polym. Sci., Part A-2, 865 (1964).
43. O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, and B. Buchberger, Angew. Makromol. Chem., *3*, 160 (1968).
44. F. Sommer, J. W. Breitenbach, and O. F. Olaj, Montsh. Chem., *99*, 2422 (1968).
45. M. Murphy, M. G. Garangelo, M. B. Ginaine, and M. L. Markham, J. Polym. Sci., *54*, 107 (1961).
46. T. Asahara, M. Seno, and M. Tsuchiya, Kinzokii Hyomen Gijutsu, *19*, 511 (1962); *20*, 2, 25, 64 (1969).
47. K. Sato, M. Ogasawara, and K. Hayashi, J. Polym. Sci., Part B, *11*, 5 (1973).
48. G. L. Collins and N. W. Thomas, ibid., *13*, 73 (1975).
49. S. N. Bhadani and P. P. Baranwal, Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol., *11*, 273 (1976).
50. J. D. B. Smith, D. C. Phillips, and D. H. Davies, J. Polym. Sci., *15*, 1555 (1977).
51. S. N. Bhadani and Y. K. Prasad, Makromol. Chem., *178*, 1841 (1977).
52. D. S. Breslow, G. E. Hulse, and A. S. Matlock, J. Am. Chem. Soc., *79*, 3760 (1957).
53. S. D. Ross, M. Finkelstein, and R. C. Petersen, ibid., *89*, 4088 (1967).
54. M. R. Rifi and F. H. Covitz, *Introduction to Organic Electrochemistry*, Dekker, N. Y., 1974, p. 326.

55. N. Yamazaki, S. Nakahama, and S. Kambara, J. Polym. Sci., Part B-3, 57 (1965).
56. B. L. Funt, D. Richardson, and S. N. Bhadani, Can. J. Chem., *44*, 711 (1966).
57. B. L. Funt, S. N. Bhadani, and D. Richardson, J. Polym. Sci., Part A-1, *4*, 2871 (1965).
58. B. L. Funt and S. N. Bhadani, J. Polym. Sci., Part C-23, *1*, 1 (1968).
59. D. G. Laurin and G. Parravano, J. Polym. Sci., Part C, 103 (1968).
60. S. N. Bhadani and G. Parravano, J. Polym. Sci., Part A-1, *8*, 225 (1970).
61. B. L. Funt and D. Richardson, J. Polym. Sci. Part A-1, *8*, 1055 (1970).
62. B. L. Funt and V. Hornof, ibid., *9*, 2429 (1971).
63. Шаповал Г. С., Шевчук Е. С., Липатова Т. Э.//*Синтез и физ. химия полимеров*. Респ. межвед. сб. 1975. Т. 17. С. 3.
64. J. W. Breitenbach, Ch. Srna, and O. F. Olaj, Makromol. Chem., *42*, 171 (1960).
65. O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, and F. Sommer, ibid., *148*, 135 (1971).
66. B. L. Funt and K. C. Yu, J. Polym. Sci., *54*, 107 (1961).
67. Цветков Н. С., Ковальчук Е. П.//Укр. хим. ж. 1969. Т. 35. С. 1217.
68. S. R. Palit, J. Polym. Sci., Part C, *31*, 241 (1970).
69. S. Yoshizawa, I. Tari, and M. Suhara, Denki Kagaku, *40*, 650 (1972).
70. Цветков Н. С., Гнутенко В. А., Ковальчук Е. П.//*Синтез и физ. химия полимеров*. Респ. межвед. сб. 1973. Т. 11. С. 16.
71. Цветков Н. С., Гнутенко В. А., Ковальчук Е. П.//*Новости электрохимии органических соединений*. VIII Всесоюзное совещание по электрохимии органических соединений. Тезисы докладов «Зинатне». Рига, 1973. С. 65.
72. S. Yoshizawa, Z. Takehara, Z. Ogymi, and C. Nagai, J. Appl. Electrochem., *6*, 147 (1976).
73. Z. Ogymi, I. Tari, Z. Takechara, and S. Yoshizawa, Bull. Chem. Soc., Jpn., *49*, 841 (1976).
74. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj, and F. Sommer, Monatsh. Chem., *101*, 1435 (1970).
75. M. Albeck and A. Karoly, J. Polym. Sci., *13*, 2699 (1975).
76. O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, and F. Sommer, Makromol. Chem., *148*, 135 (1971).
77. G. Pistoia, B. Scrosati, and A. M. Voso, Eur. Polym. J., *12*, 53 (1976).
78. A. Chapiro and E. Henrychowski, J. Chim. Phys., *65*, 616 (1968).
79. S. N. Bhadani and Y. K. Prasad, J. Polym. Sci., Part B, *15*, 721 (1977).
80. Ковальчук Е. П., Цветков Н. С., Гнутенко В. А.//Тезисы докл. респ. конф. высокомолекул. соед. 1973. Т. 15. С. 3; Chem. Abstr., *84*, 17845m (1976).
81. B. L. Funt and T. J. Blain, J. Polym. Sci., Part A-1, *9*, 115 (1971).
82. H. Maki and D. H. Geske, J. Chem. Phys., *30*, 1356 (1959).
83. J. P. Billon, J. Electroanal. Chem., *1*, 486 (1960).
84. G. Pistoia, J. Polym. Sci., Part B, *10*, 787 (1972).
85. G. Pistoia, Eur. Polym. J., *10*, 279 (1974); *10*, 285 (1974).
86. S. N. Bhadani and A. Ghose, Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci., Technol., *9*, 170 (1974).
87. B. M. Tidswell and A. G. Doughty, Polymer, *12*, 431 (1971).
88. A. Ghose and S. N. Bhadani, Indian J. Technol., *13*, 172 (1975).
89. S. N. Bhadani and P. P. Baranwal, Makromol. Chem., *177*, 907 (1976).
90. S. N. Bhadani and P. P. Baranwal, ibid., *178*, 1049 (1977); ibid., *178*, 2635 (1977); ibid., *179*, 1623 (1978).
91. Y. Kikuchi and H. Fukuda, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., *11*, 2709 (1973).
92. A. D. Eckard, A. Ledwith, and D. C. Sherrington. Polymer, *12*, 444 (1971).
93. B. L. Funt and T. J. Blain, J. Polym. Sci., Part A-1, *8*, 3339 (1970).
94. G. Mengoli and G. Vidotto, Eur. Polym. J., *8*, 671 (1972).
95. G. Mengoli and G. Vidotto, Makromol. Chem., *153*, 57 (1972).
96. G. Mengoli and G. Vidotto, ibid., *139*, 293 (1970).

97. J. W. Breitenbach, F. Sommer, and G. Unger, Monatsch. Chem., *107*, 359 (1976).
98. P. Giusti, Makromol. Chem., *175*, 1157 (1974).
99. P. Cerrai, P. Giusti, G. Guerra, and M. Tricoli, Dur. Polym. J., *11*, 101 (1975).
100. F. Sommer and J. W. Breitenbach, Prepr. IUPAC, Int. Symp. Macromol. Chem., Budapest, 1969, Vol. 1, p. 257.
101. U. Akbulut, J. E. Fernandez, and R. L. Birke, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., *13*, 133 (1975).
102. K. Höfelman, R. Sattelmeyer, and K. Hamann, Makromol. Chem., *112*, 300 (1968).
103. N. Yamazaki, H. Shinohara, and S. Nakahama, J. Macromol. Sci., Part A-9, 539 (1975).
104. B. L. Funt and D. G. Gray, ibid., *1*, 625 (1966).
105. Безуглый В. Д., Карпинец А. П.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1764.
106. N. G. Gaylord and A. Takahashi, Adv. Chem. Ser., *91*, 94 (1969).
107. B. L. Funt, I. McGregor, and J. Tanner, J. Polym. Sci., Part B. *8*, 695, 699 (1970).
108. B. L. Funt and J. Rybicky, J. Polym. Sci., Part A-1, *9*, 1441 (1971).
109. J. Rybicky, J. Tanner, and B. L. Funt, J. Macromol. Sci., Part A-6, *223*, 241 (1972).
110. J. Rybicky, J. Tanner, and B. L. Funt, J. Polym. Sci., Part A-1, *10*, 2565 (1972); *11*, 275 (1973).
111. D. C. Phillips, J. D. B. Smith, and D. H. Davies, J. Polym. Sci., Part A-1, *10*, 3253, 3267 (1972); *11*, 1867 (1973).
112. D. C. Phillips, D. H. Davies, and J. D. B. Smith, Macromolecules, *5*, 674 (1972).
113. D. C. Phillips, D. H. Davies, and J. D. B. Smith, Makromol. Chem., *169*, 177 (1973).
114. D. C. Phillips, D. H. Davies, J. D. B. Smith, and S. Spewock, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., *15*, 1563 (1977).
115. V. A. Trifonov and M. Panayotov, Makromol. Chem., *77*, 237 (1964).
116. G. Mengoli and G. Vidotto, ibid., *133*, 279 (1970).
117. G. Mengoli and G. Vidotto, Eur. Polym. J., *5*, 61 (1969).
118. G. Mengoli and G. Vidotto, Makromol. Chem., *150*, 277 (1971).
119. G. Mengoli and G. Vidotto, ibid., *142*, 121 (1972).
120. Безуглый В. Д., Шаповалов В. А., Ковалев И. П.//Высокомолекул. соед. 1976. Т. А18. С. 899.
121. R. C. Schulz and W. Strobel, Monatsch. Chem., *99*, 1742 (1968).
122. H. Gilch and D. Michael, Makromol. Chem., *99*, 103 (1966); H. Gilch, U. S. Pat. 3,399,124 (Aug. 1968).
123. Neth. Pat. 6,603,440 (Sept. 1966).
124. G. Mengoli and G. Vidotto, Makromol. Chem., *165*, 137 (1973).
125. G. Mengoli and G. Vidotto, ibid., *165*, 145 (1973).
126. G. Mengoli and G. Vidotto, ibid., *175*, 893 (1974).
127. G. Mengoli and G. Vidotto, J. Appl. Polym. Sci., *18*, 3095 (1974).
128. S. N. Bhadani and A. Ghose, Indian J. Technol., *12*, 443 (1974).
129. S. N. Bhadani and A. Ghose, Trans. Soc. Adv. Electrochem. Sci. Technol., *9*, 170 (1974).
130. S. N. Bhadani and P. P. Baranwal, Makromol. Chem., *177*, 907 (1976).
131. V. V. Turosanyi, W. Strobel, and R. C. Shultz, ibid., *140*, 291 (1970).
132. G. Mengoli and S. Volcher, Eur. Polym. J., *11*, 169 (1975).
133. C. F. Heins, J. Polym. Sci., Part B, *7*, 625 (1969).
134. S. Nakahama, S. Hino, and N. Yamazaki, Polym. J., *2*, 56 (1971).
135. S. Nakahama, K. Hashimoto, and N. Yamazaki, ibid., *4*, 437 (1973).
136. A. N. Dey and E. G. Rudd, J. Electrochem. Soc., *121*, 1294 (1974).
137. H. F. Mark and S. M. Atlas, Catal. Rev. Sci. Eng. *13*, 1 (1976).
138. M. M. Baizer, U. S. Pat. 3,413,202 (1968); J. D. Anderson, and M. M. Baizer, Tetrahedron Lett., No. 5, 511 (1966); J. D. Anderson, M. M. Baizer, and J. P. Petrovich, J. Org. Chem., *31*, 3890, 3897 (1966).
139. J. A. Epstein and A. Bar-Nun, J. Polym. Sci., Part B, *2*, 27 (1964).

140. W. E. Garrison, Ph. D. thesis, University of Illinois, Urbana, Ill., 1959; Diss. Abstr., *20*, 77 (1959).
141. B. L. Laube and J. Higgins, J. Polym. Sci., Part A-1, *10*, 2389 (1972).
142. A. Cisak and P. J. Elving, Electrochim. Acta, *10*, 935 (1965).
143. K. Nyberg, Acta. Chem. Scand., *24*, 1609 (1970).
144. R. A. Wessling. U. S. Pat. 3,480,525 (Nov. 25, 1969); Chem. Abstr., *72*, 32677d (1970).
145. F. H. Covitz, J. Am. Chem. Soc., *89*, 5403 (1967).
146. W. R. Grace, Br. Pat. 1,156,309 (June 25, 1969); Chem. Abstr., *71*, 72049m (1969).
147. D. G. Waker and N. E. Wisdom, Jr., U. S. Pat. 3,437,569 (Apr. 8, 1969); Chem. Abstr., *70*, 115722z (1969); Br. Pat. 1,136,699 (Cl. co7C) (Dec. 11, 1968).
148. Esso Research and Engineering Co., Fr. Pat. 1,534,181 (July 26, 1968).
149. N. E. Wisdom, Jr. U. S. Pat. 3,437,570 (Apr. 8, 1969); Chem. Abstr., *70*, 115723a (1969).
150. M. Brendle, Fr. Addn., 94587 (Sept. 12, 1969), Chem. Abstr., *73*, 436a (1970).
151. D. C. Phillips and S. Spewock, J. Polym. Sci., *14*, 1137 (1976).
152. D. C. Phillips and W. Alvino, ibid., *14*, 1151 (1976).
153. D. C. Phillips, D. H. Davies, and J. A. Jackson, Makromol. Chem., *177*, 3049 (1976).
154. A. R. Wallace and N. V. Vijayaraghavan, Polym. J., *5*, 105 (1973).
155. H. Otto, U. S. Pat. 3,344,436 (Sept. 12, 1967).
156. Шаповал Г. С., Скобец Е. М., Маркова Н. П.//Докл. АН СССР. 1967. Т. 173. С. 392.
157. B. L. Funt and S. N. Bhadani, J. Polym. Sci., Part C, *23*, 1 (1968).
158. B. M. Tidswell and A. W. Train, Br. Polym. J., *7*, 409, 417, 429 (1975).
159. Делахей П. *Новые приборы и методы в электрохимии.* Пер. с англ. М.: ИЛ, 1957.
160. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*: Пер. с англ. М.: Химия, 1967. 856 с.
161. B. L. Funt and S. W. Laurent, Can. J. Chem., *42*, 2728 (1964).
162. Делахей П. *Двойной слой и кинетика электродных процессов.* Пер. с англ. М.: Мир, 1967.
163. B. E. Conway, *Electrode Processes*, Ronald, New York, 1965, pp. 75, 89, 91.
164. S. N. Bhadani. Indian J. Technol., *12*, 570 (1974).
165. Y. Kikuchi and T. Ueyama, Nippon Kagaku Kaishi, *5*, 981 (1974).
166. D. G. Laurin and G. Parravano, 65th Natl. AIChE Meet., Cleveland, Ohio, 1969.

ГЛАВА 32. ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Бейзер

Появившаяся в 1965 г. информация о начале промышленного производства адиподинитрила (фирма Monsanto) и тетраалкилсвинца (фирма Nalco) послужила мощным стимулом для развития электрохимической технологии и исследований в области электрохимии. В этой книге уже было рассказано об успехах в исследовании механизмов электродных процессов, в разработке новых конструкций электрохимических ячеек и методов их эксплуатации, о создании новых процессов и открытии новых реакций.

События начала 1970-х гг. привлекли внимание общественности к комплексу проблем, которые в действительности существовали ранее, но решение которых не считалось неотложной задачей. К такого рода проблемам относится увеличение цен на нефть и ограниченность ее запасов, связанная с этим необходимость снижения энергоемкости промышленных химических процессов, а также необходимость уменьшения загрязнения водоемов и атмосферы. Таким образом, органическая электрохимия, преимущества которой с точки зрения решения именно этих вопросов неоднократно подчеркивались ее сторонниками [1], теперь получила дополнительные стимулы для расширения как текущих, так и перспективных исследований. В гораздо большей, чем ранее, степени проявляются теперь и экономические преимущества «чисто» электрохимических процессов по сравнению с «обычными», так как в сумму затрат на последние следует включить и соответствующее обезвреживание отходов.

Ниже рассмотрены (в произвольном порядке) некоторые современные интенсивно развивающиеся области электрохимии органических соединений, научные и технические достижения в которых могут иметь решающее значение для решения перечисленных выше проблем.

32.1. Некоторые перспективные направления развития

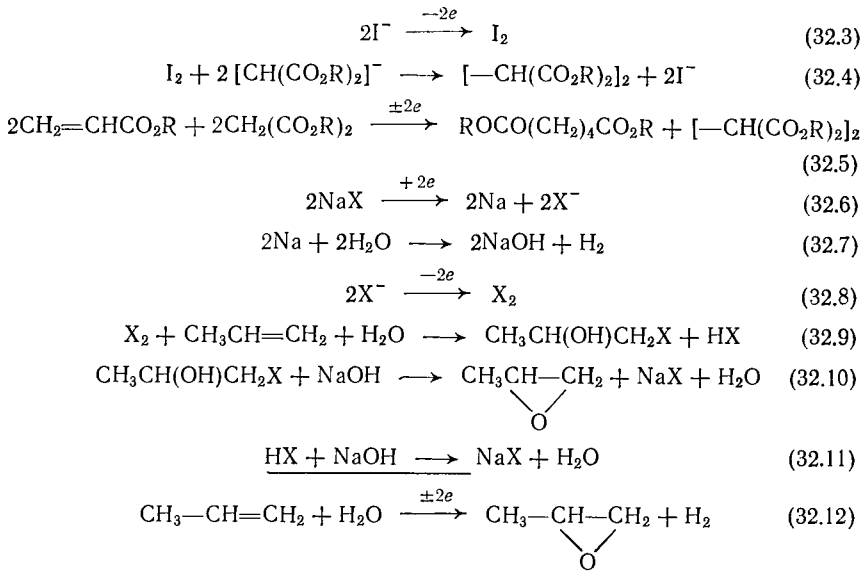
32.1.1. Параллельный электросинтез

Данный термин [2] в отличие от уже упоминавшегося термина «сопряженные химические реакции» используют для обозначения электрохимического синтеза, осуществляемого обычно в бездиафрагменной ячейке, при котором «полезные», а не просто «неизбежные» процессы протекают на обоих электродах. Результатом такого электролиза может быть получение двух (уравнения 32.1—32.5) или только одного продукта (уравнения 32.6—32.12), образование которых в существенной мере обусловлено вкладом в общий процесс реакций на обоих электродах [реакции на катоде — уравнения (32.1) и (32.6), в катодном пространстве — уравнения (32.2) и (32.7), на аноде — уравнения (32.3) и (32.8), в анодном пространстве — уравнения (32.4) и (32.9)—(32.11); суммарные реакции — уравнения (32.5) и (32.12)]. Таким путем в органическом электросинтезе в идеале может быть создан процесс, эквивалентный синтезу хлора и щелочи. Эта задача в течение многих лет привлекала внимание исследователей.

$$2CH_2{=}CHCO_2R \xrightarrow{+2e} (ROCOCHCH_2CH_2CHCO_2R)^{2-} \qquad (32.1)$$

$$(ROCOCHCH_2CH_2CHCO_2R)^{2-} + 2CH_2(CO_2R)_2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow ROCO(CH_2)_4CO_2R + 2[CH(CO_2R)_2]^- \qquad (32.2)$$

* Соотношение образующихся продуктов и возможность их использования приведены в работе [2а].



Примеры параллельного синтеза, обычно не имеющие большого практического значения, начали появляться в литературе, начиная со средины 1960-х годов. Их следует рассматривать скорее не как препаративные методы синтеза, а как иллюстрацию основных принципов данного подхода. К ним относятся: катодная гидродимеризация акрилонитрила с одновременным анодным окислением пропанола-2 до ацетона [3]; катодное восстановление хинолина до тетрагидрохинолина с анодным окислением хинолина до никотиновой кислоты и аналогичные процессы [4]; катодный синтез иона $(CH_2CN)^-$ из MeCN, анодный синтез RI из $R_3B + I_2$ (электролит — R_4NI); результирующим процессом в этом случае является образование алкилпроизводных ацетонитрила [5а]*; катодная гидродимеризация акрилата в адипинат с анодной дегидродимеризацией малоната до соответствующего димера [2] (см. уравнения 32.1—32.5) в бездиафрагменной ячейке; катодное восстановление *о*-нитробензиламинов до соответствующих гидроксиламинов с анодным окислением последних до нитрозосоединений и последующим образованием индазолов [6]; катодное восстановление эфиров этилентетракарбоновой кислоты в присутствии некоторых карбоновых кислот и диоксида углерода, приводящее к карбоксипроизводным этих кислот и эфирам этантетракарбоновой кислоты; одновременно идет окисление эфиров этан- и этилентетракарбоновых кислот в анодном пространстве в присутствии бромида, используемого в качестве электролита [7].

* Аналогичный метод синтеза алкилпроизводных нитрометана описан в работе [5б].

32.1.2. Замена ячеек с диафрагмой на бездиафрагменные ячейки

Анодное окисление проводят обычно в бездиафрагменных ячейках, тогда как при проведении катодного восстановления проявляется почти догматическая приверженность к использованию электролизеров с разделенными анодным и катодным пространствами для предотвращения окисления исходного вещества или продукта. Очевидно, что использование для катодных реакций бездиафрагменных ячеек дает множество практических преимуществ: снижение энергетических затрат, упрощение процессов выделения продуктов и др. Эти преимущества, когда их удается реализовать, существенно компенсируют снижение выхода продукта, который в ячейках с разделенными анодным и катодным пространствами обычно бывает более высоким.

Замена ячеек с диафрагмой на бездиафрагменные ячейки в одних случаях осуществляется просто, а в других может потребовать тщательного подбора анодов, изменения конструкции электролизера и т. д. Нетрадиционное использование бездиафрагменных ячеек иллюстрируется двумя приведенными ниже примерами. Так, при гидродимеризации акрилонитрила в лабораторных условиях в ячейке с диафрагмой может быть достигнут практически количественный выход адиподинитрила. При использовании бездиафрагменного электролизера выход уменьшается, но составляет все же 80 % [8]. При восстановлении фталевой кислоты до дигидрофталевой кислоты [9] электролиз в бездиафрагменной ячейке с ртутным катодом (материал анода не указан) протекает без окисления исходного вещества или продукта; затраты электроэнергии составляют 2 кВт·ч на 1 кг продукта.

32.1.3. Гомогенный перенос электрона

Некоторые вопросы «непрямого» электролиза (электролиз с использованием «катализаторов-переносчиков») уже обсуждались ранее (см. разд. 26.1). Напомним, что в такого рода процессах происходит перенос электронов между реагентом и электродом (гетерогенный процесс), затем перенос электронов между восстановленной (или окисленной) формой реагента и субстратом и, наконец, возврат реагента к соответствующему электроду для регенерации восстановленной (окисленной) формы. Вместо стехиометрического количества реагента в этом случае используют его «каталитическую» концентрацию и электрический ток.

Применение неорганических реагентов в сочетании с их регенерацией [например, церий(IV) для окисления [10] и олово(II) для восстановления] практикуется уже довольно давно. Примером могут служить электрогенерирование и регенерация титана(III) для получения из гидроксиламина радикалов $\cdot NH_2$,

взаимодействие которых с малеиновой кислотой приводит к аспаргиновой кислоте [11]. Однако имеется большое число потенциальных возможностей использования процессов такого типа, для того чтобы уменьшить энергетические затраты, избежать применения стехиометрических количеств дорогостоящих, токсичных или нестабильных реагентов и т. д.

Иллюстрацией того, насколько упрощаются проблемы, связанные с обезвреживанием побочных продуктов, при замене неэлектрохимических реакций на электрохимические, могут служить некоторые процессы с участием эпоксипропана [11а] и получение H_3PO_3 из белого фосфора в системе органический растворитель — водный раствор HX [12]; используемый в настоящее время процесс включает две стадии (уравнение 32.13).

$$P \longrightarrow PCl_3 \xrightarrow{3H_2O} H_3PO_3 + 3HCl \qquad (32.13)$$

В настоящее время большой интерес представляет использование органических катализаторов-переносчиков (например, использование в качестве гомогенных восстановителей анион-радикалов и карбанионов). Кроме упоминавшихся выше преимуществ замена гетерогенной реакции переноса электрона на гомогенную может повысить селективность процессов [13].

32.1.4. Химически модифицированные электроды

Было установлено [14], что соединения с некоторыми функциональными группами могут образовывать ковалентные связи с поверхностью графитового электрода с участием поверхностных кислородсодержащих групп; это привело к возникновению новой, интенсивно развивающейся области исследований. С целью получения электродов, которые позволили бы проводить нужные реакции, постоянно расширяется круг используемых электродных материалов, способов сочетания поверхностных реакционноспособных групп с нужными соединениями и число таких соединений. Первоначально было осуществлено присоединение к поверхностным карбоксигруппам графита хиральных фрагментов для наведения хиральности при восстановлении кетонов до спиртов [14, 15]. Впоследствии наряду с графитом стали использовать и оксиды металлов, имеющие поверхностные гидроксигруппы [16—18]; вместо тепловой активации поверхности графита была применена активация кислородной плазмой [17]; для присоединения модифицирующих фрагментов к поверхности оксидных электродов использовали силилирование, а для графитовых электродов — цианурхлорид [19]. Для получения модифицированных электродов вместо образования ковалентной связи с реагентом была использована также адсорбция на поверхности электрода, например полимеров [16] или ферментов [16а].

Основной целью использования химически модифицированных электродов (ХМЭ) является достижение селективности и

«каталитического» поведения соответствующих электрохимических реакций. Кроме уже упоминавшихся исследований по наведению хиральности ХМЭ применяли при изучении электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты [17] и при восстановлении кислорода [18]. Определить границы применимости таких электродов в настоящее время еще не представляется возможным.

32.1.5. Конструкции электролизеров и электродные материалы

Конструкция электролизера и оптимизация условий проведения электролиза. Одним из предметов исследований в данной области является создание электрохимического реактора (ячейки), конструкция которого не уступала бы конструкции широко используемых реакторов для проведения каталитических процессов. Естественно, что при этом приходится решать вопросы, связанные с распределением тока, потенциала и массопереноса, эффективной поверхностью электрода, временем пребывания веществ в ячейке, использованием или неиспользованием разделяющей диафрагмы. Интересные работы, выполненные за последние годы, позволили приблизиться к достижению следующих целей [20]: минимизации необходимых энергетических затрат [21а] и достижению максимальной специфичности и максимального выхода в расчете на единицу объема ячейки и времени электролиза.

Разработано большое число новых конструкций электролизеров и реализовано в лабораторном, а иногда и в более крупном масштабе. К ним относятся ячейки: «капиллярно-щелевые» [21], «концентрические капиллярно-щелевые» [22], «насосного типа» [23], «рулетного типа» [24], с уплотненным межэлектродным пространством [25], с циркуляцией суспензии [26], с псевдоожиженным слоем [27]. В большинстве этих работ были разработаны новые электродные материалы и конструкции электродов.

Электродные материалы. Вопрос об использовании химически модифицированных электродов (ХМЭ) был рассмотрен ранее; работы по их применению до сих пор находятся на стадии лабораторных исследований и представления о протекающих на этих электродах процессах, базирующиеся на результатах этих исследований, носят предварительный характер.

Исследование новых электродных материалов в первую очередь сводится к выяснению их влияния на направление электродных химических реакций, а изучение новых конструкций электродов — в основном к выяснению их роли в качестве составных частей электролизеров, обладающих высокой производительностью. Среди новых материалов, которые используют или могут быть использованы для органического электрохимического синтеза, следует отметить сплавы Hg—In и In—Ga для

восстановления органических галогенпроизводных [28], слоистые соединения графита [29—31], выступающие в качестве переносчиков электрона, полимерные нитриды серы [32], стеклоуглерод различных марок [33] и полупроводниковые материалы [34].

Считают, что использование углеродных и металлических волокон в различных электродных процессах с участием неорганических и органических веществ позволяет достичь высоких скоростей конверсии [35]; разработаны также составные электроды из углеродного волокна [36]. Были испытаны углеродные электроды, изготовленные в виде лент [37], блоков [38] и паст [38а]. Вопрос о пригодности для органического синтеза суспендированных электродов в системах с псевдоожиженным слоем [27], с уплотненным межэлектродным пространством [25] и циркуляцией раствора [26] все еще остается дискуссионным. Ведется интенсивное исследование различных конструкций пористых электродов проточного типа [39] из разных материалов.

32.1.6. Фотоэлектросинтез

Подобно термину «электрокатализ» термин «фотоэлектрохимия» используют в настоящее время в различных значениях. Применительно к синтезу это может быть проиллюстрировано двумя примерами: 1) облучение монокристаллического электрода из TiO_2, обладающего проводимостью *n*-типа, ксеноновой лампой мощностью 450 Вт позволяет проводить «фотохимическую» реакцию Кольбе при потенциалах значительно менее анодных, чем в случае использования платинового электрода [40]; 2) фотовозбуждение, путем облучения лампой Hanovia мощностью 450 Вт, хинона, который реагирует с толуолом с отрывом атома водорода. Образующийся при этом бензильный радикал димеризуется с высоким выходом; гидрохинон вновь окисляется до гидрохинона на аноде из углеродного волокна [41].

Процессы обоих типов представляют интерес с точки зрения исследования и дальнейшего развития.

32.1.7. Электрокатализ

Под таким названием в настоящее время объединяют каталитические реакции нескольких типов. Так, например, в топливных элементах снижение перенапряжения восстановления кислорода связано с катализируемым электродами процессом сгорания органического топлива, облегчающим выделение энергии в виде электроэнергии. К процессам аналогичного типа относится и гидрирование олефинов электрогенерированным водородом [42]. Эти процессы не рассматриваются в настоящей монографии. Однако неоднократно высказывались предположения, что (см., например, [43]) «плохие» с точки зрения использования в топливных элементах электроды могут быть превосходными катализаторами в электросинтезе, сырьем для которого служат углеводороды с низкой молекулярной массой. Электрокатализом может быть также названа электрохимическая реакция получения веществ, которые непосредственно в момент образования или впоследствии катализируют данный процесс, например полимеризацию [44], карбонилирование [44] или окисление [44в]. Употребляется данный термин и в связи с электрохимическим генерированием органических реагентов, которые способны окислять или восстанавливать органические соединения (см. гл. 26). Как уже отмечалось, в тех случаях, когда реагент очень дорог, то электрохимический метод его получения может быть привлекателен если не с научной, то, по крайней мере, с экономической точки зрения.

Изучено [45] электрохимическое гидрирование органических соединений с использованием в качестве катодного материала металлов (Pt, Pd, Ni и т. д.), которое также можно рассматривать как гетерогенное каталитическое гидрирование. Учитывая ожидаемое в недалеком будущем снижение относительной стоимости электроэнергии и совершенствование конструкции электролизеров, можно предполагать, что многие процессы каталитического гидрирования будут вытеснены электрохимическим гидрированием; хранение на территории предприятия запасов воды гораздо более привлекательно, чем хранение запасов водорода.

В последние годы наблюдается быстрое развитие химии переходных металлов: получены новые соединения, решены сложные задачи по установлению структуры новых и известных ранее соединений и, в несколько меньшей степени, установлены связи между структурой и реакционной способностью. Открыты многие новые катализаторы, эффективные в мягких условиях. Примерами таких катализаторов могут служить катализаторы гидрирования (пентацианокобальт) и карбонилирования (катализатор Вилкинсона). Многие комплексы, способные катализировать тот или иной процесс, приобретают каталитическую активность только после стадии химического окисления или, чаще, восстановления. Поэтому очевидно, что электрохимическая реакция, с помощью которой нужную степень окисления можно получать и поддерживать, во многих случаях будет предпочтительнее. Каталитическая активность многих из полученных комплексов еще не изучена. Исследование электрохимического поведения комплексов переходных металлов в основном сосредоточено на их полярографическом поведении [45] и на определении формального валентного состояния центрального атома металла, т. е. на определении относительного сродства металла и лигандов к электрону, переносящемуся от электрода [46].

Для исследователей, работающих на стыке органической химии, электрохимии и катализа, имеется практически неограниченное поле деятельности. В их распоряжении имеются

средства для осуществления «чистого» переноса электронов на молекулу или от молекулы, методы для включения потенциальных катализаторов в электродные матрицы [47], преимущества, которые дает зависимость адсорбции на электродах от напряженности электрического поля, широкий выбор растворителей и фоновых электролитов, способных оказывать сильное влияние на электродные процессы и химическое поведение промежуточных продуктов в растворе.

Опубликованы работы, посвященные фиксации азота комплексом титана [48], системой $Ti(OH)_3$—Mo^{III} [49], соединениями Ru^{III} [50]; электрохимическому получению $C_5H_5Fe(CO)_2H$ [51]; окислению олефиновых комплексов ртути(II) [52]; исследованию нуклеофильных свойств соединений кобальта(I) (полученных неэлектрохимическим путем) [53] и процесса их электрохимического получения [54]; каталитическому окислению некоторых фенолов восстановленными сульфонилированными фталоцианинами кобальта [55]; восстановлению CO_2 фталоцианинами металлов в водной среде до щавелевой и гликолевой кислот [56] и восстановлению ацетилена в присутствии комплекса молибден — цистеин [57].

В этом кратком обсуждении сознательно не был затронут вопрос об использовании электрохимических методов для установления механизма неэлектрохимических каталитических процессов. Исследования такого рода оказывают все большую помощь химикам-каталитикам в их работе [1, 58].

32.1.8. Электролиз в плазме тлеющего разряда

Данная область развивается очень медленно [59], особенно применительно к органическому синтезу. Было проведено множество интересных реакций замещения [60], фрагментации, перегруппировок, циклизации и др., однако затраты энергии на осуществление таких процессов слишком велики, для того чтобы на их основе можно было разработать практические методы синтеза. Следует ожидать, что быстрый прогресс данной области может начинаться только после появления методов генерирования электронов, энергия которых не будет подчиняться распределению Больцмана, а будет иметь заданное значение.

Большой интерес представляет цианирование ароматических соединений дицианом, протекающее с высоким выходом и низкими энергетическими затратами [60а].

32.1.9. Синтез органических соединений без использования нефтехимических продуктов

По мере того как стоимость продуктов нефтехимии все более увеличивается, все более актуальным и потенциально конкурентноспособным становится синтез важных органических веществ с использованием ненефтяных, частично возобновляемых источников сырья. С помощью электрохимических и каталитических методов удалось получить представляющие значительный практический интерес продукты из таких исходных веществ, как CH_4, CO, CO_2 и NH_3. Данное направление в электрохимическом синтезе приобретает все большее значение; анодным окислением метана получены производные малоновой кислоты [61]; осуществлено восстановление диоксида углерода до муравьиной кислоты [62] и щавелевой кислоты [63] и восстановление щавелевой кислоты до глиоксалевой кислоты [64], являющейся промежуточным продуктом в синтезе (±)-винной и гликолевой кислот [65]. Вновь появилось сообщение о восстановлении диоксида углерода до яблочной кислоты [66]. Монооксид углерода был электрокаталитическим путем превращен в циклобутанкарбоновую кислоту [67]. В результате каталитического процесса из метанола (получаемого из CO_2 и H_2) были синтезированы уксусная кислота и формальдегид, конденсацией которых может быть получена акриловая кислота. Осуществлена димеризация производных акриловой кислоты в соответствующие производные адипиновой кислоты [68]. Ведутся исследования электрохимического поведения ацетилена (синтезируемого из метана) и его производных [69].

32.1.10. Биоэлектрохимия

В последние годы интенсивность исследований в этой области резко увеличилась; начиная с 1975 г., буквально хлынул целый поток монографий, статей и сообщений [70—92]. В журнале Electrochemical Society, Inc. создан специальный раздел «Органическая и биологическая химия».

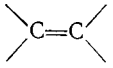
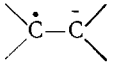
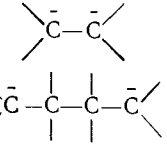
Современный термин «биоэлектрохимия» охватывает множество разнообразных направлений исследования. Одним из них является изучение электрохимического поведения важных с точки зрения биологии и относительно небольших по размеру молекул, таких как простейшие пурины, пиримидины, пирролы и т. п. (см., например, [70]). К числу других относятся исследования окислительно-восстановительных свойств ферментов и коферментов [76, 78—80, 88—91] и использование «энзимных электродов» для аналитических целей [82—87]. Проводят исследования и на биологических объектах, в частности изучаются электрохимические явления на поверхности клеточных мембран [92], стимуляция роста ткани слабыми токами [93] и использование электрохимических методов для установления закономерностей метаболизма аминокислот в тканях мозга [94].

Разработана [80] схема ферментативного окисления этанола до альдегида с помощью ADH. В этом процессе кофермент NADH превращается в NAD^+, который электрохимически восстанавливается в активную форму кофермента.

32.1.11. Электрохимически генерируемые основания

Катодное восстановление органического соединения R может приводить к образованию анион-радикалов, дианионов, анионов

Таблица 32.2. Катодное восстановление предоснований различных типов, приводящее к электрогенерируемым основаниям

Предосно-вание	Радикал (1e)	Электрогенерируемые основания		
		анион (2e)	аннон-радикал (1e)	дианнон (2e)
RX	[R•]	R^-	—	—
R_4NX	[R•]	R^-	—	—
CX_4	—	$^-CX_3$	—	—
	—	—		
—N=N—	—	—	—N̈—N̈—	—N̈—N̈—

(уравнения 32.14, 32.15), а также димерных дианионов. Эти отрицательно заряженные промежуточные соединения могут выступать в роли нуклеофилов, переносчиков электронов и оснований. Поведение данных частиц в качестве нуклеофилов и переносчиков электронов изучается уже довольно давно, однако работы, посвященные их использованию в качестве оснований для синтетических целей, появились сравнительно недавно. Реакции этих анионов с протонодонорными примесями наблюдали и ранее, но реакции электрохимического гидрирования и гидрогенолиза такого рода рассматривали как побочные по отношению к другим более интересным реакциям, осуществление которых и являлось целью исследований.

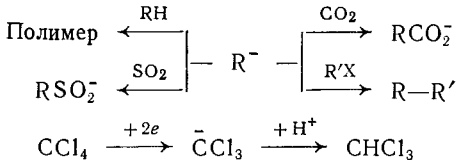
$$R^{-\bullet} + H^+ \xrightarrow{+e} RH^- \quad (32.14) \qquad R\bullet \xrightarrow{+e} R^- \quad (32.15)$$

Показано, что электрогенерируемые основания (ЭГО) могут быть получены в результате катодного восстановления разнообразных предоснований (ПО) (уравнение 32.16; табл. 32.2). Образующиеся ЭГО должны обладать достаточной основностью, для того чтобы депротонировать C—H-кислоты (а также N—H- и S—H-кислоты) с относительно низкими значениями pK_a (уравнение 32.17) и давать возможность образующемуся при этом нуклеофилу R^- вступать в реакцию с соответствующим находящимся в растворе электрофилом (уравнение 32.18). Желательно также, чтобы образующееся ЭГОН могло легко превращаться (как показано ниже) в ПО или само по себе являлось бы ценным продуктом (см., например, уравнение 32.19). В случае реализации данной схемы появляется возможность замены дорогостоящих и однократно используемых реагентов (алкоксидов,

гидридов, амидов, диизопропиламидов и алкоксидов щелочных металлов) электронами, генерируемыми на катоде.

$$ПО \xrightarrow{\text{электровосстановление}} ЭГО^- \quad (32.16)$$

$$ЭГО^- + RH \longrightarrow R^- + ЭГОН \xrightarrow{O_2;\ \text{анодное окисление}} ПО \quad (32.17)$$



(32.18)

$$CCl_4 \xrightarrow{+2e} \bar{C}Cl_3 \xrightarrow{+H^+} CHCl_3 \quad (32.19)$$

Для успешной реализации данного метода синтеза необходимо соблюдение следующих условий. 1) ЭГО не должно вступать в реакцию с ПО; например, дианион этилентетракарбоксилата нельзя использовать для депротонирования эфиров малоновой кислоты с целью проведения реакций с участием малонатиона, так как последний вступает в реакцию присоединения к ПО — этилентетракарбоксилату [95]. 2) Восстановление RH и электрофила не должно протекать при потенциалах более низких, чем потенциал восстановления ПО. 3) ЭГО не должно реагировать с электрофилом; по крайней мере, эта реакция должна быть обратимой. Другими словами, данная частица должна быть сильным основанием, но слабым нуклеофилом, что может быть достигнуто путем использования ПО, в которых электрофильные центры стерически труднодоступны. 4) ЭГО не должно подвергаться реакциям фрагментации или выступать в качестве переносчика электронов.

Применение перечисленных правил частично (или в полном объеме) может быть проиллюстрировано следующими примерами.

1. ПО служит тетраалкилэтилентетракарбоксилат, его дианион — ЭГО, RH — 9-фенилфлуорен, электрофил — диоксид углерода. Все перечисленные соединения находятся в катодном пространстве диафрагменной ячейки. Фоновым электролитом служит раствор Et_4NBr, NaBr и 18-краун-6; катод — ртуть. Анолит содержит тетраалкилэтантетракарбоксилат, указанный выше фоновый электролит и карбонат натрия; анод — платина. Электролиз проводят при потенциале катода, равном —1,2 В (отн. нас. КЭ), и температуре 40—45 °С до практически полного исчерпания деполяризатора. Основным продуктом катодной реакции является натриевая соль 9-фенилфлуоренилкарбоновой-9 кислоты (выход 81 %). Сопутствующий продукт — производное этана — в следующем опыте может быть помещен в анодное пространство. Продуктом анодной реакции является производное этилена, которое в следующем опыте может быть помещено в катодное пространство. Данный синтез может служить не только

примером использования ЭГО, но и примером, иллюстрирующим разнообразие типов параллельного синтеза (см. разд. 32.1.1) [96] и электрохимического карбоксилирования.

2. При проведении электролиза по методике, аналогичной описанной выше, ПО служит 2,2′-ди(тетрабутил)азобензол, RH — фенилацетат, электрофил — CO_2. При этом с хорошим выходом получена этилфенилмалоновая кислота (выделена в виде эфира). Превращение ЭГОН (гидразосоединение) в исходное ПО происходит в результате окисления кислородом воздуха в процессе обработки [96].

3. При проведении инициируемой электрохимически реакции Михаэля [95] в результате восстановления небольших количеств акцептора (например, акрилонитрила) или азобензола образуется анион ЭГО, который депротонирует донор (например, диалкилмалонат) и инициирует каталитический цикл. В тех случаях, когда роль донора и акцептора играет одно и то же вещество (например, циклогексенон, диалкиловый эфир глутаконовой кислоты), т. е. вещество, молекула которого содержит как активированный олефиновый фрагмент, так и C—H-кислотный центр, электрохимическая реакция Михаэля приводит к димерным продуктам.

4. Продукт восстановления азобензола депротонирует соли бензилтрифенилфосфония с образованием илидов, которые реагируют с бензальдегидом, давая с выходом 98 % *цис-* и *транс*-стильбены [97]. Эту реакцию можно рассматривать как электрохимически инициируемую реакцию Виттига.

5. В тех случаях, когда в отличие от реакции Михаэля молекула акцептора не содержит близко расположенные электрофорную и активную метиленовую группы, восстановление приводит к аниону ЭГО, который депротонирует исходное соединение. Эффективное количество электронов, участвующих в процессе, при этом может равняться 1 [98], 0,5 [99] и даже принимать более низкие значения в зависимости от количества молекул исходного вещества, участвующих в последующих реакциях (уравнения 32.20, 32.21).

$$2Ph_3\overset{+}{P}CH_2CN \xrightarrow[[98]]{+2e} [Ph_3P{=}CHCN] \qquad (32.20)$$

$$4PhCOCH_2COPh \xrightarrow[[99]]{+2e} [\text{Пинакон}] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \text{Трициклотриоксанон} + 2PhC(O^-){=}CHCOPh \qquad (32.21)$$

Библиографический список

1. M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *124*, 185C (1977); M. Ya. Fioshin, Sov. Electrochem., *13*, 1 (1977); M. Fleischmann and D. Pletcher, Chem. Br., *11*, 50 (1975); J. L. Fitzjohn, Chem. Eng. Prog., *71*, 85 (1975); J. C. Davis, Chem. Eng., 44—48 (July 7, 1975).
2. (a) M. M. Baizer and R. C. Hallcher, J. Electrochem. Soc., *123*, 809 (1976); (б) H. G. Thomas and E. Lux, Tetrahedron Lett., 965 (1972).
3. F. Beck, J. Appl. Electrochem., 59 (1972).
4. Фиошин М. Я.//Хим. пром. 1968. Т. 44. С. 882; Chem. Abstr., *70*, 63434k (1969).
5. (a) Y. Takahashi, M. Tokuda, M. Itoh, and A. Auzuki, Chem. Lett., 523 (1975); (б) Synthesis, 616 (1976).
6. (a) Hazard and A. Tallec, Bull. Soc. Chim. Fr., 679 (1975); (б) D. Bernard, Y. Mugnier, G. Tainturier, and E. Laviron, ibid., 2364 (1976).
7. (a) R. C. Hallcher, M. M. Baizer, and D. A. White, U. S. Pat. 4,072,583 (Feb. 7, 1978); (б) R. C. Hallcher and M. M. Baizer, Justus Liebigs Ann. Chem., 737 (1977).
8. M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *111*, 215 (1964); J. H. Lester, Jr., and J. C. Morgan, Jr., Ger. Offen. 2,505,253 (Sept. 11, 1975); Chem. Abstr., *84*, 105030x (1970); Phillips Petroleum Co., Can. Pat. 1,014,102 (July 19, 1977).
9. F. Mizutani, N. Sato, and T. Sekine, Chem. Abstr., *88*, 89298r (1978).
10. N. Ibl, K. Kramer, L. Ponto, and P. M. Robertson, AIChE Meet., Atlanta, Feb. 26 — Mar. 1, 1978.
11. G. Farnia, G. Sandona, and E. Vianello, J. Electroanal. Chem., *88*, 147 (1978).
12. D. A. White, U. S. Pat. 4,021,321 (May 3, 1977); D. A. White and M. J. Dolan, J. Electrochem. Soc., *124*, 1175 (1977).
13. J. Simonet and H. Lund, Acta Chem. Scand., *B31*, 909 (1977); J. Simonet, M.-A. Michael, and H. Lund, ibid., *B29*, 489 (1975).
14. B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *97*, 3649 (1975).
15. L. Horner and W. Brich, Justus Leibigs Ann. Chem., 1354 (1977).
16. L. L. Miller and M. R. Van de Mark, J. Am. Chem. Soc., *100*, 639 (1978), and references cited therein.

16a. K. S. V. Santhanam, N. Jespersen, and A. J. Bard, ibid., *99*, 274 (1977); H. L. Landrum, R. T. Salmon, and F. M. Hawkridge, ibid., *99*, 3154 (1977).

17. J. F. Evans and T. Kuwana, J. Electroanal. Chem., *80*, 409 (1977), and references cited therein.
18. P. R. Moser, L. Wier, and R. W. Murray, Anal. Chem., *48*, 741 (1975); J. R. Lenhard and R. W. Murray, J. Electroanal. Chem., *78*, 195 (1977).
19. A. M. Yacynych and T. Kuwana, Anal. Chem., *50*, 640 (1978).
20. J. L. Fitzjohn, Chem. Eng. Prog., *7*, 85 (1975); A. T. Kuhn and R. W. Houghton, *Topics in Pure and Applied Electrochemistry* (S. K. Rangarajan, ed., SAEST, Karaikudi, India, 1975, pp. 133—166.
21. F. Beck, Plenary Main Sect. Lecture, 24th Int. Congr. Pure Appl. Chem., *5*, 111—136, 1973 (publ. 1974); Chem. Abstr., *85*, 132765t (1976).

21a. J. P. Millington, Chem. Ind., 780 (1975).

22. L. Cedheim, L. Eberson, B. Helgée, K. Nyberg, R. Servin, and H. Sternerup, Acta Chem. Scand., *B29*, 617 (1975).
23. R. E. W. Jansson and G. A. Ashworth, J. Appl. Electrochem., *7*, 309 (1977).
24. P. M. Robertson and N. Ibl, ibid., *7*, 323 (1977).
25. F. Goodridge, C. J. H. King, and A. R. Wright, Electrochim. Acta, *22*, 347 (1977); S. Yoshizawa, Z. Takehara, and Z. Ogumi, Bull. Chem. Soc., Jpn., *49*, 3372 (1976).
26. S. Yoshizawa, Z. Takehara, Z. Ogumi, and M. Matsubara, Denki Kagaku, *43*, 526 (1975); Chem. Abstr., *84*, 81627 (1976); S. Yoshizawa, Z. Takehara, Z. Ogumi, M. Matsubara, and T. Tsuji, J. Appl. Electrochem., *6*, 403 (1976).
27. J. R. Backhurst, J. M. Coulson, F. Goodridge, R. E. Plimley, and M. Fleischmann, J. Electrochem. Soc., *116*, 1600 (1969); G. Kreysa and E. Heitz, Chem.-Ing.-Tech., *48*, 852 (1976).
28. Нижниковский Е. А., Гольдин М. М., Феоктистов Л. Г.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 151; A. Frumkin, N. Poleanovskaya, I. Bagotskaya, and N. Gregoryev, J. Electroanal. Chem., *33*, 319 (1971).
29. A. Nelson, U. Palmquist, and A. Ronlan, J. Electrochem. Soc., *123*, 191C (1976).

30. J. Simonet and H. Lund, J. Electroanal. Chem., *75*, 719 (1977).
31. J. O. Besenhard and H. P. Fritz, ibid., *53*, 329 (1974).
32. R. J. Nowak, H. B. Mark, Jr., A. G. MacDiarmid, and D. Weber, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 9 (1977); A. N. Voulgaropoulos, R. J. Nowak, W. Kutner, and H. B. Mark, Jr., ibid., 244 (1978).
33. Безрукова З. Ф. и др. Электрохимия. 1976. Т. 12. С. 783.
34. R. Landsberg, P. Janietz, and R. Dehmlow, Z. Chem., *15*, 106 (1975); M. Tomkiewicz and J. M. Woodall, Science, *196*, 990 (1977).
35. B. Fleet and S. Das Gupta, Nature, *263*, 122 (1976); Ger. Offen. 2,534,357 (Feb. 26, 1976); Chem. Abstr., *85*, 38724g, (1976); U. S. Pats. 4,046,663 and 4,046,664 (Sep. 6, 1977).
36. M. Hashimoto, O. Hamamoto, and N. Nakahara, Jpn. Kokai 76—67, 267 (June 10, 1976); Chem. Abstr., *85*, 150984t (1976).
37. J. P. Sapio, Diss. Abstr., Int., *B35*, 5274 (1975).
38. Колесникова Н. П.//Ж. прикл. хим. 1976. Т. 49. С. 376.
38a. K. D. Walter and J. T. Stock, J. Electrochem. Soc., *125*, 531 (1978).
39. R. E. Sioda, Electrochim. Acta, *22*, 439 (1977); M. Paulin, D. Hutin, and F. Coeuret, J. Electrochem. Soc., *124*, 180 (1977); P. Reinhardt and K. Wiesener, Zeit. Phys. Chem. (Leipzig), *257*, 412 (1976); J. A. Trainham and J. Newman, J. Appl. Electrochem., *7*, 287 (1977); R. E. Sioda and W. Kemula, Electrochim. Acta, *17*, 1171 (1972).
40. B. Krauetler and A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc., *99*, 7729 (1977).
41. J. M. Bobbitt and J. P. Willis, J. Org. Chem., *42*, 2347 (1977).
42. S. H. Langer, U. S. Pat. 3,485,728 (Dec. 23, 1969).
43. S. Trasatti, Chim. Ind., *51*, 1063 (1969), and literature cited therein.
44. (а) Monsanto Company, Belg. Pat. 696,593 (Oct. 4, 1967); M. R. Ort, E. H. Mottus, M. M. Baizer, and D. Carter, U. S. Pat. 3,546,083 (Dec. 8, 1970); H. Lehmkuhl and W. Leuchte, J. Organomet. Chem., *23*, C30 (1970); (б) T. Inoue and S. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn., *38*, 2122 (1965); (с) M. Savy, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 863 (1968); J. P. Collman, Acc. Chem. Res., *1*, 136 (1968).
45. См. например: Сокольская А. М., Решетников С. М., Вестн. АН Каз. ССР, 1964. Т. 20. С. 42; Кочетков В. Л., Кудряшов И. В.//Труды Моск. хим.-технолог. ин-та. 1967. Т. 52. С. 17, 23; Мажелей М. Е., Войтенко Л. В.// Ж. физ. хим. 1960. Т. 34. С. 27; Богдановский Г. А. и др.//Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 472; Кудряшов И. В. и др.//Ж. физ. хим. 1969. Т. 43. С. 1312; X. D. Hemptinne and K. Schunk, Trans. Faraday Soc., *65*, 591 (1969); H. J. Davitt, Jr., Diss. Abstr., Int. B, *30*, 1653 (1969); Ганц В. И. и др.//Ж. прикл. хим. 1969. Т. 42. С. 2489; F. Beck, Chem.-Ing.-Tech., *48*, 1096 (1976). См. также: R. E. Dessy and co-workers in a series of papers: I: J. Am. Chem. Soc., *88*, 453 (1966); XV: ibid., *91*, 6800 (1969); A. A. Bicek, Pure Appl. Chem., *10*, 61 (1965); J. Masek, Talanta, *12*, 1173 (1965); V. Gutmann and M. Michlmayr, Monatsh. Chem., *99*, 310, 326 (1968); S. P. Gubin et al., J. Organomet. Chem., *20*, 229 (1968); Денисович Л. И. и др.//Изв. АН СССР. 1967. С. 2378.
46. J. Manassen and A. Bar-Ilan, J. Catal., *17*, 87 (1970); A. Wolberg, and J. Manassen, J. Am. Chem. Soc., *92*, 2982 (1970); N. E. Tokel et al., ibid., *92*, 400 (1970); R. J. Wilson, L. F. Warren, Jr., and M. F. Hawthorne, ibid., *91*, 758 (1969); L. D. Rollmann et al., ibid., *90*, 1455 (1968); B. M. Higson et al., Inorg. Nucl. Chem. Lett., *6*, 209 (1970); C. Elschenbroich and M. Cais, J. Organomet. Chem., *18*, 135 (1969); P. K. Aggarwal et al., J. Polarogr. Soc., *14*, 93 (1968).
47. Siemens-A. G., Fr. Pat. 1,591,825 (June 12, 1970); Chem. Abstr., *74*, 37773k (1971).
48. E. E. van Tamelen and D. A. Seeley, J. Am. Chem. Soc., *91*, 5194 (1969); E. E. van Tamelen, Acc. Chem. Res., *3*, 361 (1970); T. Chivers and E. D. Ibrahim, Can. J. Chem., *51*, 815 (1973).
49. Ефимов О. Н., Царев В. Н., Брикштейн Х.-М. А.//Ж. физ. хим. 1977. Т. 51. С. 1200.
50. I. J. Itzkovitch and J. A. Page, Can. J. Chem., *46*, 2743 (1968).
51. D. Gresova and A. A. Vlcek, Inorg. Chim. Acta, *1*, 482 (1967).

52. M. Fleischmann, D. Pletcher, and G. M. Race, J. Electroanal. Chem. *23*, 369 (1969).
53. G. N. Schrauzer, Acc. Chem. Res., *1*, 97 (1968); F. R. Jensen, V. Madan, and D. H. Buchanan, J. Am. Chem. Soc., *92*, 1414 (1970); G. Costa, A. Puxeddu, and E. Reisenhofer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2034 (1973).
54. S. Hanzlik and A. A. Vlcek, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 47 (1969); D. A. White, Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem., *7*, 433 (1977).
55. S. Mashitsuka, M. Ichikawa, and K. Tamaru, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 360 (1975).
56. S. Mashitsuka, M. Ichikawa, and K. Tamaru, ibid., 158 (1974).
57. D. A. Ledwith and F. A. Schultz, J. Am. Chem. Soc., *97*, 6591 (1975).
58. T. Freund and W. P. Gomes, Catal. Rev., *3*, 1 (1969); Ганц В. И. и др.// Ж. прикл. хим. 1969. Т. 42. С. 2489; K., Le Tran and J. Brenet, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1617 (1967).
59. A. Hickling and M. D. Ingram, J. Electroanal. Chem., *8*, 65 (1964); H. Suhr, Pure Appl. Chem., *39*, 395 (1974).
60. J. H. Wagenknecht, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., *10*, 184 (1971).
60a. Y. H. So and L. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., *103*, 4204 (1981).
61. D. Pletcher and C. Z. Smith, Chem. Ind., 371 (1976); J. P. Coleman and D. Pletcher, Tetrahedron Lett., 147 (1974).
62. K. S. Udupa, G. S. Subramanian, and H. V. K. Udupa, Electrochim. Acta, *16*, 1593 (1971).
63. D. A. Tyssee, J. H. Wagenknecht, M. M. Baizer, and J. L. Chruma, Tetrahedron Lett., 4809 (1972); U. Kaiser and E. Heitz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., *77*, 818 (1973); L. Sklaros, U. S. Pat. 3,720,591 (Mar. 13, 1973); F. Goodridge and K. Lister, Electrochem. Soc. Meet., Seattle, Wash., May 21—26, 1978; Abstract No. 565; Asahi Co., Jpn. Kokai 73—48, 409 (July 9, 1973); Chem. Abstr., *79*, 125861u (1973).
64. F. Goodridge and K. Lister, Br. Pat. 1,411,371 (Oct. 22, 1975); D. J. Pickett and K. S. Yap, J. Appl. Electrochem., *4*, 17 (1974).
65. Fr. Fichter, Organische Elektrochemie, Steinkopf, Dresden and Leipzig, 1942, p. 252.
66. F. Wolf and J. Rollin, Z. Chem., *17*, 337 (1977); A. Bewick and G. P. Greener, Tetrahedron Lett., 391 (1970).
67. R. Ercoli, M. Guainazzi, G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Giannici, and M. Galluzzo, Chim. Ind. (Milan), *55*, 156 (1973).
68. M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *111*, 223 (1964).
69. W. M. Moore, A. Salajegheh, and D. G. Peters, J. Am. Chem. Soc., *97*, 4954 (1975); W. M. Moore and D. G. Peters, ibid., *97*, 139 (1975).
70. G. Dryhurst, *Electrochemistry of Biological Molecules: Purines, Pyrimidines, Pteridins, Flavins, Pyrroles, Porphyrins, and Pyridines*, Academic, New York, 1977; B. Janik and P. J. Elving, Chem. Rev., *68*, 295 (1968).
71. G. Milazzo, ed., *Topics in Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1978.
72. E. E. van Tamelen, ed., *Bio-organic Chemistry*, Vol. 4, Academic, New York, 1978.
73. R. Szentrimay, P. Yeh, and T. Kuwana, in *Electrochemical Studies of Biological Systems* (D. T. Sawyer, ed.), American Chemical Society, Washington, D. C., 1977, p. 143 ff.
74. Bioelectrochem. Bioener., *4*(4), 361 ff. (1977).
75. Anon., «Biochemical Electrode Uses Living Cells», Chem. Eng. News, 23 (Oct. 25, 1976).
76. R. D. Braun, J. Electrochem. Soc., *124*, 1342 (1977); R. D. Braun, K. S. V. Santhanam, and P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., *97*, 2591 (1975).
77. «Electrochemistry and Biological Interfaces», IVth Int. Symp. Bioelectrochem., Marine Biological Laboratory, Woods Hole, Mass., Oct. 2—8, 1977.
78. T. Kuwana and W. R. Heineman, Bioelectrochem. Bioenerg., *1*, 389 (1974).
79. M. Aizawa, Y. Ikariyama, and S. Suzuki, J. Solid Phase Biochem., *1*, 197, 208 (1976); Chem. Abstr., *88*, 117015s (1978); ibid., *1*, 249 (1976).
80. R. W. Coughlin and B. F. Alexander, Biotech. Bioeng., *17*, 1379 (1975).

81. R. W. Coughlin, M. Aizawa, B. F. Alexander, and M. Charles, ibid., *17*, 515 (1975); M. Aizawa, R. W. Coughlin, and M. Charles, ibid., *18*, 209 (1976); R. W. Coughlin and M. Charles, VIth Int. Congr. Catal., London, July 12—16, 1976, p. A46.
82. J. M. Fresnel and D. Trosset, U. S. Pat. 3,919,052 (Nov. 11, 1975); U. S. Pat. 4,016,044 (Apr. 5, 1977).
83. D. L. Williams, U. S. Pat. 3,623,960 (Nov. 30, 1971).
84. M. G. Del Duca, U. S. Pat. 3,403,053 (Sep. 24, 1968).
85. L. A. Sternson, Anal. Lett., *9*, 641 (1976).
86. F. Rauwel and D. Thévenot, J. Electroanal. Chem., *75*, 579 (1977).
87. F. S. Cheng and G. D. Christian, Anal. Chem., *49*, 1785 (1977).
88. P. Yeh and T. Kuwana, Chem. Lett., 1145 (1977); S. R. Betso, M. H. Klapper, and L. B. Anderson, J. Am. Chem. Soc., *94*, 8197 (1972).
89. M. Janda and P. Holy, Chem. Listy, *71*, 897 (1977); Chem. Abstr., *87*, 195574s (1977).
90. R. M. Kelly and D. J. Kirwin, Biotech. Bioeng., *19*, 1215 (1977); M. Aizawa, S. Suzuki, and M. Kubo, Biochim. Biophys. Acta, *444*, 886 (1976).
91. M. Aizawa, R. W. Coughlin, and M. Charles, ibid., *440*, 233 (1976).
92. A. A. Pilla and G. S. Margules, J. Electrochem. Soc., *124*, 1697 (1977).
93. A. A. Pilla, Bioelectrochem. Bioenerg., *1*, 227 (1974); A. A. Pilla, Electrochem. Biosci. Bioeng., 1 (1973); Chem. Abstr., *83*, 3034p (1975).
94. R. F. Lane and A. T. Hubbard, Anal. Chem., *48*, 1287 (1976); R. F. Lane, A. T. Hubbard, K. Fukunaga, and R. J. Blanchard, Brain Res., *114*, 346 (1976); Chem. Abstr., *85*, 173680e (1976).
95. M. M. Baizer, J. L. Chruma, and D. A. White, Tetrahedron Lett., 5209 (1973).
96. R. C. Hallcher and M. M. Baizer, Justus Liebigs Ann. Chem., 737 (1977).
97. P. E. Iversen and H. Lund, Tetrahedron Lett., 3523 (1969); T. Shono and M. Mitani, J. Am. Chem. Soc., *90*, 2728 (1968).
98. J. H. Wagenknecht and M. M. Baizer, J. Org. Chem., *31*, 3885 (1966); J.-M. Savéant and S. K. Binh, Bull. Soc. Chim. Fr., 3549 (1972); J. H. Wagenknecht and M. M. Baizer, J. Electrochem. Soc., *114*, 1095 (1967); T. Shono, T. Akazawa, and M. Mitani, Tetrahedron, *29*, 817 (1973).
99. R. C. Buchta and D. H. Evans, J. Electrochem. Soc., *117*, 1494 (1970); A. J. Klein and D. H. Evans, J. Org. Chem., *42*, 2560 (1977).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ЛИТЕРАТУРА ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ж. Коки, Д. Сервс

Книги

Теоретическая электрохимия и различные электрохимические методы

1. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика: Пер. англ./Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1967. 856 с.
2. *Делахей П.* Двойной слой и кинетика электродных процессов: Пер. с англ./Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1967. 351 с.
3. *Adams R. N.,* Electrochemistry at Solid Electrodes, Dekker, New York, 1969.
4. *Meites L.,* Polarographic Technigues 2n ed., Wiley — Interscience, New York, 1965.
5. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии: Пер. с чешск./Под ред. С. Г. Майрановского. М.: Мир, 1965. 559 с.
6. *Майрановский С. Г.* Каталитические и кинетические волны в полярографии. М.: Наука, 1966. 288 с.
7. *Bockris J. O'M., Reddy A. K. N.,* Modern Electrochemistry, Plenum, New York, 1970 (two volums).
8. *Kuhn A. T.,* ed, Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, Amsterdam, 1971.
9. *Yeager E., Salkind A. J.,* eds., Techniques of Electrochemistry, Wiley-Interscience, New York, vol. 1, 1972.
10. *Sawyer D. T., Roberts Y. L.,* Experimental Electrochemistry for Chemists, Wiley-Interscience, New York, 1974.
11. *Галюс Е.* Теоретические основы электрохимического анализа: Пер. с польск./Под ред. Б. Я. Каплана. М.: Мир, 1974. 552 с.
12. *Bard A. J., Faulkner L. R.,* Electrochemical Methods, Wiley, New York, 1980.

Дополнение *

Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952. 319 с.
Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. 416 с.

* Дополнительный материал здесь и далее представлен редакторами русского издания. — *Прим. ред.*

Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии: Пер. с англ./Под ред. Б. В. Эршлера. М.: Издатинлит, 1957. 509 с.
Бонд А. М. Полярографические методы в аналитической химии. Пер. с англ. М.: Химия, 1983. 328 с.

Электрохимия органических соединений

13. *Брокман К.* Электрохимия органических соединений: Пер. с англ./Под ред. В. В. Стендера. Л.: Химтеорет, 1937. 427 с.
14. *Fichter F.,* Organische Electrochemie, Steinkopf, Dresden und Leipzig, 1942.
15. *Zuman P.,* Substituent Effects in Organic Polarography, Plenum, New York, 1967.
16. *Манн Ч., Барнес К.* Электрохимические реакции в неводных средах.: Пер. с англ. М.: Химия, 1974. 479 с.
17. *Томилов А. П., Майрановский С. Г., Фиошин М. Я., Смирнов В. А.* Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1968. 592 с.
18. *Hush N. S.,* ed., Reactions of Molecules at Electrodes, Wiley-Interscience, New York, 1972.
19. *Fry A. J.,* Synthetic Organic Chemistry, Harper and Row, New York, 1972.
20. *Eberson L., Schafer H.,* Organic Electrochemistry, Top. Curr. Chem. 21, Springer-Verlag, New York, 1971.
21. *Rifi M. R., Covitz F. N.,* Introduction to Organic Electrochemistry Dekker, New York, 1974.
22. *Weinberg N. L.,* ed., Technique of Electroorganic Synthesis, Parts I, II, III, Wiley-Interscience, New York, 1974, 1982.
23. *Beck F.,* Electroorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
24. *Fry A. J.,* Dryhurst, Organic Electrochemistry, Top. Curr. Chem. 34, Springer-Verlag, New York, 1972.
25. *Майрановский С. Г., Страдынь Я. П., Безуглый В. Д.* Полярография в органической химии. Л.: Химия, 1975. 351 с.
26. *Ross S. D., Finkelstein M., Rudd E.,* Anodic Oxidation, Academic, New York, 1975.
27. *Dryhurst G.,* Electrochemistry of Biological Molecules, Academic, New York, 1977.
28. *Franklin Smith W.,* ed., Polarography of Molecules of Biological Significance, Academic, New York, 1979.
29. *Bard A. J., Lund H.,* eds., Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Organic Section, Vol. 11—14, Dekker, New York, 1978—1980.
30. *Kyriacou D. K.,* Basics of Electroorganic Synthesis, Willey-Intersciense, New York, 1981; *Eberson L.,* «Electroorganic Sunthesis», in Modern Synthetic Methods 1980 (Schefford R., ed.), Otto Salle Verlag, Francfurt am Main/Verlag Sauerländer, Aarau and Frankfurt am Main (на англ.).

Дополнение

Страдынь Я. П. Полярография органических нитросоединений. Рига: Изд. АН Латв. ССР, 1961. 166 с.
Свэнн Ш.//Каталитические, фотохимические и электролитические реакции: Пер. с англ./Под ред. Я. М. Варшавского. М.: Издатинлит, 1960. С. 312—424.
Смирнов В. А. Восстановление амальгамами. Л.: Химия, 1970. 228 с.
Смирнов В. А., Томилов А. П., Каган Е. Ш. Электрохимические синтезы органических препаратов. Ростов: Изд. Рост. ГУ, 1981. 126 с.
Томилов А. П., Кирилюс И. В. Катодные синтезы органических препаратов. Алма-Ата: Наука, 1982. 144 с.
Кулис Ю. Ю., Разумас В. И. Биокатализ в электрохимии органических соединений. Вильнюс: Мокслас, 1983. 168 с.
Shono T., Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1984.
Вольтамперометрия органических и неорганических соединений./Под ред. Агасяна П. К., Жданова С. И. М.: Наука, 1985. 248 с.
Электродные процессы в растворах органических соединений./Под ред. Б. Б. Дамаскина. М.: Изд. МГУ, 1985. 312 с.
Томилов А. П., Каргин Ю. М., Черных И. Н. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы I, II и III групп периодической системы и переходные металлы. М.: Наука, 1985. 255 с. Они же. Электрохимия элементоорганических соединений. Элементы IV, V и VI групп периодической системы. М.: Наука, 1986. 295 с.

Комментарии

Ссылки [13] и [14] представляют в основном исторический интерес, поскольку большая часть материала устарела вследствие появления новых исследований в этой области. Тем не менее в этих работах можно найти множество реакций, которые заслуживают того, чтобы их исследовали новыми методами.

Сборники и ежегодные выпуски

31. *Bockris J. O'M.,* ed., Modern Aspects of Electrochemistry, Vols. 1—13, Academic, New York, 1954.
31a. Современные проблемы электрохимии: Пер. с англ./Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Мир. 1971. 450 с.
32. *Dalahay P., Tobias C. W.,* eds., Advances in Electrochemistry and Elecrtochemical Engineering, vols. 1—11, Wiley-Interscience, New York, 1961.
33. *Bard A. J.,* ed., Electroanalitical Chemistry, vols. 1—13, Dekker, New York, 1966.

34. *Zuman P., Kolthoff I. M.,* eds., Progress in Polarography, Vols. 1—3, Wiley-Interscience, New York, 1962.
35. Прогресс электрохимии органических соединений. I./Под ред. А. Н. Фрумкина, А. Б. Эршлера. М.: Наука, 1969. 384 с.
36. Annual Reviews of Physical Chemistry, Annual Reviews, Palo Alto, Calif, 1950.
37. Annual Reports of the Progress of Chemistry, The Chemical Society, London, 1903.
38. Annual Review, Fundamental Analitical Chemistry, American Chemical Society, Washington, D. C., section on «Organic Polarography Since 1949 Until 1974» (часть «Analitical Chemistri [46]»)
39. Specialist Periodical Report, Electrochemistry, Vols. 1—10. The Chemical Society, London, 1970—1985.

Дополнение

Электросинтез и механизм органических реакций/Под ред. Фрумкина А. Н., Феоктистова Л. Г. М.: Наука, 1973. 292 с.
Электросинтез и биоэлектрохимия./Под ред. Фрумкина А. Н., Страдыня Я. П., Феоктистова Л. Г. М.: Наука, 1975. 343 с.
Электросинтез мономеров/Под ред. Л. Г. Феоктистова. М.: Наука, 1980. 328 с.
Ион-радикалы в электродных процессах./Под ред. А. П. Томилова. М.: Наука, 1983. 336 с.
Феоктистов Л. Г., Томилов А. П., Фиошин М. Я./Итоги науки и техники. Электрохимия. Т. 18./Под ред. Ю. М. Полукарова. М.: ВИНИТИ, 1982. С. 284—342.
Advances in Physical Organic Chemistry, vol. 10, Academic, New York, 1973.

Комментарии

«Modern Aspects Of Electrochemistry» и «Advences in Electrochemistry» and Electrochemical Engineering» — две серии, представляющие интерес для электрохимиков. Каждый том включает 4—5 обзоров, главным образом по теоретической электрохимии. «Electroanalytical Chemistry» — серия обзорных статей, дающих наиболее полное представление о современном состоянии во всех областях электроноаналитической химии.

Представляют интерес также обзоры последних работ, касающихся электродных процессов, которые публикуются нерегулярно в сборниках «Annual Reviews of Physical Chemistry» и «Annual Reports of Progress of Chemistry» (раздел «Электрохимия»). В последнем сборнике раздел, посвященный электрохимии органических соединений, появился в 1969 г.

Обширная библиография, публикуемая раз в два года, которая включает литературу по полярографии органических соединений (катодные и анодные процессы), начатая Вавзоне-ком и продолженная Петржиком, дает сжатое изложение ис-

следовательских работ в данной области в период с 1949 по 1974 гг. В том же издании «Analytical Chemistry» имеется еще несколько обзоров, представляющих особый интерес для химиков, изучающих электрохимические реакции органических соединений: «Analytical Electrochemistry» и «Titration in Nonaqueous Solvents».

Журналы

40. Journal of The Electrochenical Society (ежемесячный).
41. Journal of Applied Electrochemistry, Chapman, and Hall London (квартальный).
42. Electrochimica Acta, Pergamon, Oxford, England (ежемесячный).
43. Journal of Electroanalitical Chemistry, Elsevier, Amsterdam (выходит дважды в месяц, начиная с 1960 г.)
44. Электрохимия (ежемесячный, издается с 1965 г.).
45. Review of Polarography, The Polarographic Society of Japan, Kioto, Japan (издается с 1953 г.).
46. Analytical Chemistry, The American Chemical Society, Wachington, D. C.
47. Analytica Chimica Acta, Elsevier, Amsterdam (ежемесячный).

Дополнение

Журнал общей химии.
Известия Академии Наук СССР, Сер. хим.

Комментарии

Число издаваемых журналов, непосредственно посвященных электрохимии, невелико. Поскольку химики-органики, вероятно, не знакомы с ними, здесь приведен их список. В журналах общего содержания имеются материалы об исследованиях в области электрохимии органических соединений, направленных главным образом на получение и выделение продуктов, а не на подробное исследование механизмов реакций. «Electrochimica Acta» — официальный журнал Международного Электрохимического Общества (МЭО). «Journal of Electroanalitical Chemistry and Interfacial Electrochemistry» — международный журнал, освещающий разнообразные аспекты электроаналитической химии, изучение двойного электрического слоя, электрокинетические исследования, стабильность коллоидных структур и кинетику электродных процессов. Издаваемый в Англии два раза в месяц, он содержит оригинальные работы, краткие сообщения и обзоры. Советский журнал «Электрохимия», издающийся с 1965 г., публикует большую часть работ советских авторов по электрохимии.

Материалы конгрессов и специальные выпуски журналов

48. Polarography 1964 (Hills G. J., ed.), Vols. 1—2, Macmillan, York, 1966.

49. Modern Aspects of Polarography (atribute to Isamu Tachi; Kambara J., ed.), Plenum, New York, 1966.
50. «Intermediates in Electrochemical Reactions», Discussions of the Faraday Society, London, 1974, № 51; «Electrode Reactions of Organic Compounds», ibid., 1968, № 45, 1968.

Дополнение

Основные вопросы современной теоретической электрохимии: Пер. с англ./Под ред. А. Н. Фрумкина. М.: Мир, 1965. 498 с.

Электрохимические процессы с участием органических веществ./Под ред А. Н. Фрумкина, М.: Наука, 1970. 195 с.

Новости электрохимии органических соединений. ЭХОС — 68, Наука, М.: 1968. 87 с.; ЭХОС — 70. Казань: 1970, изд. ИОФХ им. А. Б. Арбузова, 1970. 152 с.: ЭХОС — 73./Под ред. Л. Г. Феоктистова. Рига: Зинатне, 1973. 212 с.; ЭХОС — 76./Под ред. Л. Г. Феоктистова. Тула: изд. ИЭЛ АН СССР, 1976. 111 с.; ЭХОС — 80./Под ред. М. Г. Смирновой. Новочеркасск: изд. ИЭЛ АН СССР, 1980. 236 с.; ЭХОС — 86./Под ред. Л. Г. Феоктистова. Москва — Львов: изд. Львовск. ГУ, 1986. 338 с.

Комментарии

Ссылка [48] содержит материалы 3-го Международного Конгресса по полярографии. Материалы последующих конгрессов не были опубликованы. Ссылка [49] — перепечатка тома 11, № 1 — 6 «Review of Polarography» (32 работы на различные темы).

Для того, чтобы быть в курсе последних работ, следует читать материалы съездов Электрохимического общества США и совещаний МЭО. Представленные доклады публикуются в этих сборниках в виде развернутых тезисов.

Обзоры

Приведены основные обзоры, уже упоминавшиеся во многих главах этой книги. Авторы надеются, что эта подборка обеспечит читателя вполне достаточной информацией.

Среды для проведения электрохимических реакций органических соединений

51. *Mann C. K.,* in [33], Vol. 3, 1969, pp. 57—134 (содержит большое число ссылок на различные органические растворители, используемые в качестве среды для электрохимических исследований).
52. *Lagowsky J. J.*, ed., The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Academic, New York, Vol. 1, Principles and Techniques, 1966; Vol. II, Acidic and Basic Solvents, 1967; Vol. III, Inert, Aprotic and Acidic Solvents, 1970; Vol. IV, Solution Phenomena and Aprotic Solvents, 1976; Vol. VA, Principles and Basic Solvents, 1967; Vol. VB, Acidic and Aprotic Solvents, 1978.
53. *Coetzee J. F., Ritchi C. D.*, eds., Solute-Solvent Interactions, Dekker, New York, 1969 (восемь обзоров, знакомящих читателя с основными достижениями в исследованиях сольватационных эффектов).
54. *Bados-Lambling J., Cauquis G.*, in Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation (Nurnberg H., ed.), Vol. 10, Wiley-Interscience, New York, 1974.
55. *Butler J. N.*, «Reference Electrodes in Aprotik Organic Solvents» in [32], Vol. 7, 1970, pp. 77 (458 ссылок).

Дополнение

Электрохимия металлов в неводных растворах: Пер. с англ./Под ред. А. М. Колотыркина: М.: Мир, 1974. 440 с.

Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных средах: Пер. с англ. М.: Химия, 1974. 479 с.

Исследования механизмов

56. *Elving P. J., Pullman B.,* Advances in Chemical Physics (Prigogin I, ed.), Vol. III, Interscience, New York, 1961, p. 1.
57. *Перрин Ч. Л.*//Новые проблемы физической органической химии: Пер. с англ./Под ред. И. П. Белецкой. М.: Мир, 1969. С. 95—206.
58. *Zuman P.,* J. Polarogr, Soc., 13, 53, (1967) (препаративные методы, используемые при изучении органических процессов).
59. *Zuman P.,* Advances in Phisical Organic Chemistry (Gold V., ed.), Vol 5, Academic, New York, 1967, p. 1 (полярография и кинетика реакций).
60. *Meites L.*, Pure Appl. Chem., 1969, 18, 35.
61. *Fleischman M., Pletcher D.,* in Advances in Phisical Organik Chemistry (Gold V., ed.), Vol. 12, Academic, New York, 1973, pp. 155—225.
62. *Eberson L., Nyberg K.,* in Advances in Phisical Organic Chemistry (Gold V., ed.), Vol. 12, Academic, New York, 1976, pp. 1—129.

Промежуточные реакционные частицы — радикалы

63. *Brown O. R., Harrison J. A.,* «Reactions Of Cathodically Generated Radicals and Anions» J. Electroanal. Chem., 1969, 21, 387 (146 ссылок).
64. *Kastening B.,* in Advences in Analytical Chemistry and Instrumentation (Nürnberg H. W., ed.), Vol. 10, Wiley-Interscience, New York, 1974 (электрохимия и ЭПР; 416 ссылок).

65. *Bard A. J., Ledwith A., Shine H. J.,* in Advances in Phisical Organic Chemistry (Gold V., Bethel D., eds.), Vol. 13, Academic, New York, 1976, pp. 155—278.
66. *Evans D. H., Nelsen S. F.,* in Characterisation of Solutes in Nonaqueous Solvents (Mamantov G., ed.), Plenum, New York, 1978.
67. *Худяков И. В., Кузьмин В. А.* Усп. химии, 1978. 1, 39.

Дополнение

Страдынь Я. П., Гавар Р. А.//Прогресс электрохимии органических соединений, I. М.: Наука, 1969. С. 7—40.
Ильясов А. В., Каргин Ю. М., Морозова И. Д. Спектры ЭПР органических ион-радикалов. М.: Наука, 1980. 166 с.
Китаев Ю. П., Троепольская Т. В., Будников Г. К. Промежуточные продукты в электрохимических реакциях. М.: Наука, 1982. 216 с.

Катодные реакции

68. *Peover M. E.,* in [33], Vol. 2, 1967, p. 1 (обзор, касающийся ароматических углеводородов и родственных соединений; 112 ссылок)
69. *Baizer M. M., Petrovich J. P.,* «Electrolytic Reductive Coupling», in Progress in Physical Organic Chemistry (Streitwieser A., Taft R. W., eds.), Vol. 7, Wiley-Interscience, New York, 1970, pp. 189—227.
70. *Хойтинк Г.*//Электрохимия металлов в неводных растворах: Пер. с англ./Под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Мир, 1974. С. 356—412.
71. *Lund H.,* in Advances in Heterocyclic Chemistry (Katritzky A. R., Boulton A. J., eds.), Vol. 12, Academic, 1970 pp. 213—319.
72. *Siskin M.,* in Methods in Free Radical Chemistry (Huyser E. S., ed.) Vol. 3, Dekker, New York,1972 (одноэлектронное восстановление ароматических катионов).
73. *Rifi M. R.,* in 20, Part II (реакции органических соединений).

Анодные реакции

74. *Weinberg N. L., Weinberg H. R.,* «Electrochemical Oxidation of Organic Compounds», Chem. Rev., 1968, 68, 449 896 ссылок); *Weinberg N. L.,* в [20], часть I.
75. *Eberson L.,* in Chemistry of the Carboxyl Group (Patai S., ed.) Wiley-Interscience, New York, 1969, p. 53 (132 ссылки).
76. *Vijh A. K., Conway B. E.,* Chem. Rev., 1967, 67, 623; «Electrode Kinetic Aspects of the Kolbe Reaction» (117 ссылок).
77. *Миркинд Л. А.*//Усп. хим. 1975. Т. 11. С. 2088.

Электрохимический синтез

78. *Mantell G. L.,* Electroorganic Chemical Processing, Noyes Development Corp., N. J., 1968.

79. *Anderson J. D., Petrovich J. P., Baizer M. M.,* «Electrochemical Preparation of Cyclic Compounds», in Advances in Organic Chemistry, Vol. 6, Wiley-Intersciens, New York, 1969, p. 257 (64 ссылки).
80. *Beck F.,* Angew. Chem. Int. Ed., 11, 760, 1972 (катодная димеризация).
81. *Eberson L., Nyberg K.,* Tetrahedron, 1976, 32, 2185.
82. *Beck F.,* Metalloberflache Angew. Electrochem., 1972, 26 214; см. также *Nelson R. F.,* in [20] и [17, 18, 21].

Дополнение

Томилов А. П., Фиошин М. Я.//Хим. пром. 1968. № 4. С. 243.
Томилов А. П., Фиошин М. Я., Феоктистов Л. Г.//Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1971. Т. 16. С. 678—684.
Смирнов В. А. Там же. С. 698—704.
Томилов А. П., Филимонова Л. Ф. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1969. Т. 14. С. 328—338.
Pragst F., Wiss. und Fortschr., 1972, 22, N4, 171.

Применение в аналитической химии

83. *Smyth M. R., W. Eranklin Smyth,* Analyst, 1978, 103, 529 (определение органических соединений, имеющих значение в биологии; 292 ссылки).

Реферативные издания и библиография

Журнал «Chemical Abstracts» в разделе 72 публикует рефераты статей и патентов по электрохимии. Некоторые материалы, касающиеся реакций органических соединений, реферируемые в других разделах, указаны в конце раздела 72 в виде индексов. В реферативном журнале «Химия» в разделе «Электрохимия» даны рефераты статей, а в разделе «Электрохимическая технология» — рефераты патентов.

«Electroanalytical Abstracts» (ред. Дж. Милаццо) выходит два раза в месяц с 1963 г. Это международный журнал, где публикуются материалы по всем вопросам электроаналитической химии, включая фундаментальные проблемы электрохимии. Реферируемые материалы разделены согласно методам исследования (например, вольтамперометрия, полярография, кулонометрия, электролиз и т. д.).

Библиография «Current Titles in Electrochemistr» (K. Balakrishnan, ed.) Elsevier Sequoia, Lausanne выходит ежемесячно с 1975 г. и включает названия статей из 300 журналов. Статьи разделены на 21 группу, которая в свою очередь разбита на 141 подгруппу, что позволяет широко представить электрохимию.

«Interface, a Newsletter of Electrochemical Science» издается П. Т. Киссинджером, Department of Chemistry, Purdue Uni-

versity, West Lafayette, Ind. Это издание содержит раздел, в котором дан список выходящих журнальных статей по электрохимии.

Дополнение

Библиографический указатель литературы по полярографии издается АН Молд. ССР с 1966 г. Сигнальная информация «Электрохимия и электрохимические производства» издается ВИНИТИ с 1969 г.

Сводки и таблицы потенциалов полуволн

84. *Schwabe K.,* Polarographic und Chemische Konstitution Organischer Verbindungen, Akademie Verlag, Berlin 1957 (таблицы значений $E_{1/2}$ органических соединений на Hg-электроде в водной среде).
85. *Clark W. M.,* Oxidation ReducTion Potentials of Organic Systems, William and Wilkins, Baltimore, 1960 (в основном соединения, интересные для биологов; E^0 определены потенциометрически).
86. *Siegerman H.,* in [22], Part II, «Oxidation and Reduction Potentials».
87. *Meites L., Zuman P., Campbell B. H., Kardos A. M.,* Electrochemical Data, Part 1: Organic, Organometallic and Biochemical Substances, Vol. A, Willey-Interscience, New York, 1974
88. *Meites L., Zuman P.,* eds., Hanbook of Organic Electrochemistry, Vols, 1—2, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1978.
89. *Janz G. J., Tomkins P. T.,* Nonaqueous Electrolyte Handbook, Vols, 1—2, Academic, New York, 1972 (растворимость электролитов, значения $E_{1/2}$, сведения о двойном электрическом слое и т. д.).

Дополнение

Standart Potentials in Aqueous Solution (ed. Bard A., Parsons R., Jordan J.), M. Dekker, New York, 1985.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ЗАМЕЧАНИЯ К НАПИСАНИЮ ОБЗОРОВ ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. Зуман

Основная проблема, с которой приходится иметь дело в процессе критического отбора и обобщения электрохимических данных [1, 2] — это неполнота опубликованной информации. В данном разделе сделана попытка показать, какой должна быть информация, чтобы она была пригодна для критической оценки и дальнейшего использования.

Названия всех исследуемых соединений следует давать, используя предпочтительно номенклатуру IUPAC или CA, а также регистрационные номера ACS. Желательно приводить структурные формулы, особенно для соединений сложного строения. Следует указывать способ получения, степень чистоты веществ и методы их очистки, способ приготовления исходных растворов (включая растворитель, подогрев, если его использовали и т. д.). Необходимо приводить методы определения стабильности исходных растворов, а также чистоту и источники получения реактивов, применяемых для приготовления фоновых электролитов, особенно растворителей. Должен быть четко указан состав растворителя, особенно содержание воды и методы его определения. В случае использования поверхностноактивных веществ очень важно знать их природу и концентрацию. Для буферных растворов следует приводить подробный состав; «аммиачный буфер» или «0,1 *М* аммиачный буфер» — неадекватные названия; только в том случае, когда указано, что буфер содержит 0,1 моль/л аммиака, 0,5 моль/л хлорида аммония, его состав описан достаточно подробно. Если требуется раствор с постоянной ионной силой, следует привести состав электролита.

Тип и геометрию электрохимической ячейки необходимо описывать подробно, чтобы не возникало никаких сомнений относительно ее конструкции; следует указывать, была ли использована двух- или трехэлектродная схема, а также каким образом электрод сравнения и противоэлектрод были отделены от исследуемого раствора.

Для получения воспроизводимых результатов крайне важны достаточно полные сведения о рабочем электроде (период капания, скорость вытекания, материал электрода, его форма, площадь поверхности, размеры, разновидность: стационарный, вращающийся, вибрирующий, висящий и т. д.; перемешиваемый или неперемешиваемый раствор и т. д. Малораспространенные типы электродов следует описывать подробно, не отсылая к литературным источникам, особенно труднодоступным. Следует подробно сообщать способ предварительной обработки твердых электродов (механическая, химическая и(или) электрохимическая. Необходимо также детально описывать электрод сравнения и противоэлектрод (рабочий). При использовании довольно редко применяемых электродов нужно приводить состав электролита (природа и концентрация соли и растворителя) (сообщение «хлоросеребряный электрод» без указания концентрации хлорида — бесполезно). Должны быть приведены способы калибровки потенциала электрода сравнения (измерения, используемый пилотный ион).

Применяемые электрохимические методы следует описывать, используя, если возможно, исправленную номенклатуру IUPAC [3]. Если использован новый или редкий метод, его следует

излагать достаточно подробно, чтобы не возникла необходимость читать предыдущие публикации. Следует указывать такие экспериментальные параметры, как диапазон накладываемого тока или потенциала, скорость развертки потенциала, скорость вращения электрода, частота, амплитуда или фазовый угол периодически подаваемого сигнала, время реверса тока и т. д. Нужно также сообщать способ корректирования омического падения напряжения IR, компенсации противотока, факт инструментального вычитания остаточного тока, реагенты, с помощью которых удаляют кислород из системы (азот, водород, сульфит и т. д.), а также способ регистрации данных (самописец, осциллограф, компьютер).

Для каждой измеренной величины следует приводить состав электролита фона и его pH, ионную силу и температуру. Нужно указывать полное число волн в каждом растворе (многие исследователи сообщают только об одной из волн), их характер (диффузионный, кинетический, адсорбционный, каталитический и т. д.) и характеристический потенциал: потенциал полуволны ($E_{1/2}$) в постояннотоковой полярографии, переходное время $E_{\tau/4}$ в хронопотенциометрии, потенциалы вершины в переменнотоковой и пульс-полярографии, потенциал пика $E_п$ и полупика $E_{п/2}$ в вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала ($E_{1/2}$ только в том случае, если он рассчитан из $E_п$) и т. д. Если потенциал измерен относительно какого-либо другого электрода сравнения, кроме нас. КЭ, нужно это четко указать (например НВЭ, Ag^+ в ацетонитриле, пилотные ионы и т. д.).

Константу отклика, являющуюся независимой переменной, обычно током, можно выражать как в виде экспериментально полученных значений, так и в производном виде (например, I/C; $ICm^{2/3}t^{1/6}$; $I\tau^{1/2}/C$; $I\tau^{1/2}/AC$; $I/v^{1/2}$; $I/(Cv^{1/2})$; $I/(ACv^{1/2})$; $d\lg I/d\lg C$). Не рекомендуется приводить значения коэффициентов диффузии, рассчитанные из значений тока, а не из экспериментально полученных значений плотностей тока.

Информация об общем числе электронов n должна сопровождаться сообщением о том, как это значение было получено (например, при сравнении предельных токов со стандартом следует указать, какие соединения были выбраны в качестве стандарта и в какой среде; при определении n по форме вольтамперных кривых для обратимых процессов или из кулонометрии нужна информация о природе используемого индикаторного электрода и методе оценки значения n).

Электрокинетические данные должны быть представлены в виде гетерогенных констант скорости при стандартном потенциале. Если они отсутствуют, особенно в случае многоступенчатых процессов, полезна информация о форме волны (логарифмический анализ, ширина полупика, $E_{3/4} - E_{1/4}$; $E_п - E_{п/2}$, форма зависимости $E_{1/2}$ от pH и т. д.).

Следует приводить данные о продуктах препаративного электролиза с указанием какой электрод (микро- или макроэлектрод) был использован для их получения. Методы выделения и идентификации продуктов (или интермедиатов) должны быть подробно описаны. Необходимо также указать физические константы или спектральные характеристики этих соединений.

Наконец, в каждом случае нужно точно сообщать, какой процесс протекает: катодный, анодный или процесс с участием так называемых скрытых токов. Если наблюдается максимум, следует отмечать его форму или необычную форму волны. В случае, когда характеристический потенциал или константа отклика являются функцией каких-либо экспериментальных параметров (таких, как концентрация, pH, период капания, скорость развертки, начальный потенциал, температура, время и т. д.), это следует отметить. Необходимо также указать на корреляцию характеристического потенциала или константы отклика с другими экспериментальными величинами (такими как $\Delta\nu$, λ или pK_a, с константами заместителей σ или значениями β, полученными путем квантово-химических расчетов.

Предлагая определенный механизм реакции, следует объяснить, каким образом этот механизм выведен из экспериментальных данных и как наблюдаемые изменения экспериментальных величин согласуются с соотношениями, предсказанными на основе предложенного механизма.

Совершенно очевидно что вышеупомянутые сведения содержатся не во всех работах, но, по крайней мере, все здесь изложенное следует иметь в виду, чтобы в дальнейшем можно было достаточно полно использовать имеющийся экспериментальный материал.

Библиографический список

1. Meites, P. Zuman, Rupp, et. al., *CRC Handbook Series in Organic Electrochemistry*, Vols. I and II (1977), Vol. III (1978), Vol. IV (1980), Vol. V (1982), Vol. VI (1983), CRC Press. Boca Raton, Florida.
2. L. Meites and P. Zuman, *Proc. 5th Biennial Internal. CODATA Conf.* (B. Dreyfus, ed.), Pergamin Press, Pxford 1977, pp. 593—605.
3. L. Meites, H. W. Nurnberg and P. Zuman, Pure Appl. Chem., *45*, (1976).

Научное издание

Органическая электрохимия

Редактор *М. И. Пастушенко*
Художник *Н. В. Носов*
Художественный редактор *К. К. Федоров*
Технические редакторы *Н. Ю. Белякова, В. М. Скитина*
Корректоры *Т. С. Васина, М. В. Черниховская*

ИБ № 2075

Сдано в наб. 23.11.87. Подп. в печ. 25.05-88. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Гарн. «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 35,0. Усл. кр.-отт. 35,0. Уч.-изд. л. 40,60. Тираж 5190 экз. Заказ № 2724. Цена 4 р. 60 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия». 107076. Москва, Стромынка, 21/2.

Набрано в Ленинградской типографии № 2 головного предприятия ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29. Отпечатано в Ленинградской типографии № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.